N° d'ordre : 75

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR D'ETAT

Mention : Science des Matériaux

par

Mohamed MANSOUR-GABR

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences
de l'Université Al-Mansoura

OXYDATION ET CORROSION D'UN ALLIAGE PSEUDO-EUTECTIQUE γ/γ'-NbC SOLIDIFIE UNIDIRECTIONNELLEMENT

Soutenue le 23 Septembre 1983, devant le jury composé de :

MM. R. JOUTY,	Professeur à l'UST Languedoc.....	Président
F.H. STOTT,	Univ. Manchester (GB).....	Membre
R. PICHOIR,	Dir. Adj. Materiaux à l'ONERA.....	''
M. AUCOUTURIER,	Maitre de Recherche au CNRS.....	''
M. BRUN,	Ingénieur en chef à la Société TURBOMECA.....	''
G. CONSTANT,	Professeur à l'INP Toulouse.....	''
F. DABOSI,	Professeur à l'INP Toulouse.....	''
B. PIERAGGI,	Ingenieur à l'INP Toulouse.....	''

UNIV.
LEIDEN

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR D'ETAT

Mention : Science des Matériaux

par

Mohamed MANSOUR-GABR

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences
de l'Université Al-Mansoura

OXYDATION ET CORROSION D'UN ALLIAGE PSEUDO-EUTECTIQUE γ/γ'-NbC SOLIDIFIE UNIDIRECTIONNELLEMENT

Soutenue le 23 Septembre 1983, devant le jury composé de :

MM. R. JOUTY,	Professeur à l'UST Languedoc.....	Président
F.H. STOTT,	Univ. Manchester (GB).....	Membre
R. PICHOIR,	Dir. Adj. Materiaux à l'ONERA.....	"
M. AUCOUTURIER,	Maitre de Recherche au CNRS.....	"
M. BRUN,	Ingénieur en chef à la Société TURBOMECA.....	"
G. CONSTANT,	Professeur à l'INP Toulouse.....	"
F. DABOSI,	Professeur à l'INP Toulouse.....	"
B. PIERAGGI,	Ingenieur à l'INP Toulouse.....	"

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur MONTEL

PRESIDENT

M. le Professeur NOUGARO

VICE-PRESIDENT

M. BUGAREL	Professeur	(Attributions : Moyens et Personnels)
M. CANDAU	Professeur	(" : Pédagogie)
M. DABOSI	Professeur	(" : Recherche)
M. MARTY	Professeur	(" : Relations internationales)

Directeur de l'E.N.S.A.T.	M. le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	M. le Professeur LATTES
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	M. l'Ingénieur Principal de l'Armement CRESTIN
Directeur de l'I.G.C.	M. le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

Melle BERDUCOU
M. BIREBENT
M. DIEHL
M. HAMANT

PROFESSEURS

M. ALBERTINI	Cytologie et pathologie végétales
M. ANDRE	Sciences Agronomiques
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. BELLET	Mécanique - Hydraulique
M. BEN AIM	Génie Chimique
M. BONEL	Chimie Appliquée
M. BOUCHER	Electrotechnique - Electronique
M. BOURGEAT	Pédologie
M. BRUEL	Informatique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. BUIS	Biologie Quantitative
M. CALMON	Chimie agricole
M. CANDAU	Zootechnie
M. CASTANIE	Automatique, Informatique Industrielle
M. CONSTANT	Chimie minérale
M. COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. COUDERC	Génie Chimique
M. DABOSI	Métallurgie et réfractaires
M. DAT	Mécanique - Hydraulique
M. DE FORNEL	Electrotechnique, Electronique
M. DOMENECH	Génie Chimique
M. ECOCHARD	Agronomie
M. ENJALBERT	Génie Chimique
M. FABRE	Mécanique - Hydraulique
M. FALLOT	Biotechnologie végétale appliquée
M. FARRENY	Informatique fondamentale appliquée
M. FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. GARDY	Génie Chimique

M. GASET	Chimie industrielle
M. GIBERT	Génie Chimique
M. GILOT	Génie Chimique
M. GOURDENNE	Chimie - Physique
M. GRUAT	Mécanique - Hydraulique
M. HA MINH	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. KALCK	Chimie minérale
M. LABAT	Ichtyologie appliquée
M. LAGUERIE	Génie Chimique
M. LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LENZI	Chimie industrielle
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MASBERNAT	Mécanique - Hydraulique
M. MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MATHIEU	Chimie analytique
M. MOLINIER	Génie Chimique
M. MONCOULON	Sciences Agronomiques
M. MONTEL	Chimie inorganique
M. MORA	Génie Chimique
M. MORARD	Physiologie végétale appliquée
M. MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. NOAILLES	Mathématiques
M. NOUGARO	Mécanique - Hydraulique
M. PAREILLEUX	Sciences Agronomiques
M. PECH	Sciences Agronomiques
M. PLANCHON	Sciences Agronomiques
M. RIBA	Génie Chimique
M. ROBERT	Génie Chimique
M. RODRIGUEZ	Informatique
M. SALLE	Informatique fondamentale appliquée
M. TERRON	Zoologie
M. THIRRIOT	Mécanique - Hydraulique
M. TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TRUCHASSON	Mécanique - Hydraulique
M. VOIGT	Chimie minérale

(mis à jour le 7 janvier 1982)

أنجز في حب الأرض الطيبه
مصر هبة النيل
الذى إنبثقت على ضفافه الخضراء
معرفة البشرية جمعاء

Réalisé dans l'amour de la chère patrie l'EGYPTE, don du NIL, d'où a jailli le long de ses rives vertes la connaissance de l'humanité.

A la mémoire de mon Père et mon Oncle

Hommage de ma respectueuse reconnaissance.

A ma mère, ma soeur et mon épouse

Témoignage de ma profonde affection.

A Hébat-Allah, Hewaida et Halah

Avec toute ma tendresse.

Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. On ne peut pas s'imaginer un temps où on consentira à dire : "nous savons tout ce qui est connaissable". C'est toujours le chemin qui compte, parce que le chemin, c'est ce que les hommes font. Le but, c'est quelque chose qui les en délivre

Erwin CHARGAFF

REMERCIEMENTS

La plus grande partie des travaux présentés dans ce mémoire a été effectuée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse sous la direction de Monsieur le Professeur F. DABOSI. Je suis heureux de pouvoir le remercier très vivement pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt que, en dépit de ses nombreuses occupations, il a toujours porté à mon travail.

J'ai effectué mes travaux de recherche pour l'obtention du Doctorat de 3e Cycle sous la direction de Monsieur le Professeur R. JOUTY, Directeur du Laboratoire de Physique des Métaux à l'Université des Sciences et Techniques de Languedoc. Je le remercie très vivement pour l'honneur qu'il me fait aujourd'hui en acceptant de présider ce jury et je le prie de croire à ma plus haute considération ainsi qu'à l'excellent souvenir que je garde de la période que j'ai passé dans son laboratoire à Montpellier.

Monsieur le Professeur F. H. STOTT de l'Université de Manschester, Institut des Sciences et Techniques (U.M.I.S.T.) à Manschester en Grande Bretagne m'a fait l'honneur de venir à Toulouse pour participer à ce jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Il m'est très agréable que Monsieur R. PICHOIR, Directeur-Adjoint à la Direction Scientifique des Matériaux à l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales (O.N.E.R.A.) ait bien voulu juger ce travail et d'avoir accepté de faire partie de ce jury malgré ses nombreuses préoccupations. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoigné en me proposant ce sujet de recherche sur ce matériau si complexe ainsi que pour l'intérêt qu'il a apporté à cette étude et ses encouragements.

La partie expérimentale concernant l'étude de la diffusion du soufre radioactif a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay en collaboration avec Monsieur M. AUCOUTURIER, Maître de Recherche au C.N.R.S.. Qu'il reçoive à travers ces quelques lignes l'expression de ma gratitude pour m'avoir permis d'effectuer cette étude, ces nombreuses discussions et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Les examens au Microscope Electronique à Balayage et les analyses E.D.A.X. ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale et Cristallochimie à l'E.N.S.C.T., dirigé par Monsieur le Professeur G. CONSTANT qui a accepté d'être membre de ce jury. Je l'en remercie chaleureusement.

Je suis très reconnaissance à Monsieur M. BRUN, Ingénieur en Chef à la Société TURBOMECA, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse et de s'être soustrait à ses préoccupations pour juger ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur B. PIERAGGI, Ingénieur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, qui a dirigé les travaux exposés dans cette thèse. A son égard, je ne peux pas omettre de souligner sa rigueur scientifique, son enthousiasme et ses qualités humaines

qui m'on donné le grand plaisir tout au long de ce travail. Il m'a fait bénéficier de sa compétence, ses conseils et son soutien constant. Je le prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour son aide et son amitié qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur J. F. STOHR, Ingénieur Chercheur à l'O.N.E.R.A. lorsque j'ai démarré cette étude, il m'a fait bénéficier de sa compétence au cours de discussions fructueuses et assuré la fourniture des matériaux étudiés.

Que Monsieur P. COSTA, Directeur Scientifique des Matériaux à l'O.N.E.R.A. et Monsieur H. BIBRING, Chef de Division de Recherches à l'O.N.E.R.A., actuellement Retraité, trouveront ici mes remerciements pour leur attention à mon égard.

Au cours de mon séjour à Orsay, Monsieur G. MOULIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., m'a initié à l'ensemble des techniques mises en oeuvre au cours de l'étude de la diffusion du soufre, il m'a guidé dans ce travail avec beaucoup de compétence et de générosité. Je le remercie très sincèrement de m'avoir fait partager son expérience, du temps qu'il m'a consacré, des nombreuses discussions que nous avons eu et de l'amitié que nous partageons maintenant.

Mes remerciements très chaleureux s'adressent à mon cher ami Monsieur P.D.W. BOTTOMLEY, Chercheur à l'U.M.I.S.T., pour l'amitié qu'il m'a témoignée, les discussions et la collaboration fructueuse à ce travail. Je le remercie également pour m'avoir permis de profiter des essais de type Dean et de marqueur de platine qu'il a effectué.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la

réalisation de ce mémoire, notamment Monsieur DILOY pour les examens au M.E.B. et les analyses E.D.A.X., Mesdames POUJARDIEU, ALCARAZ et BARTHET ainsi que Monsieur PECH pour leur aide amicale et enfin les camarades du laboratoire pour leur amitié.

—

P L A N

PAGES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I - RAPPELS SUR LES EUTECTIQUES ORIENTES ET LES MECANISMES D'OXYDATION ET DE CORROSION DES ALLIAGES BASE - Ni

I.1. - LES EUTECTIQUES ORIENTES 7

I.1.1. - Elaboration.
I.1.2. - Systèmes polyconstitués.
I.1.3. - Eutectiques orientés pour application à haute température.

I.2. - OXYDATION ET CORROSION DES ALLIAGES BASE -Ni 11

I.2.1. - Oxydation des alliages binaires Ni-Cr
I.2.2. - Oxydation des alliages binaires Ni-Al
I.2.3. - Oxydation des allaiges ternaires Ni-Cr-Al
I.2.4. - Effets des éléments d'addition secondaires.

I.3. - CORROSION DES SUPERALLIAGES BASE - Ni 19

I.3.1. - Aspect thermodynamique.
I.3.2. - Mécanismes de la corrosion à chaud.
I.3.2.a - Fluxage basique.
I.3.2.b - Fluxage acide.
I.3.2.c - Influence de la composition des superalliages.

PAGES

I.4. - OXYDATION DES ALLIAGES BIPHASES. 31

I.4.1. - Seul le métal B s'oxyde.
I.4.2. - Les deux métaux s'oxydent.
I.4.3. - Exemples.

I.5. - CORROSION DES ALLIAGES BIPHASES 37

CHAPITRE II - MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. - MATERIAUX. 39

II.1.1. - Microstructure du CoTaC 744
II.1.2. - Microstructure de l'alliage matrice

II.2. - METHODES EXPERIMENTALES. 43

II.2.1. - Préparation des échantillons.
II.2.2. - Revêtements salins.
II.2.3. - Cinétique d'oxydation et de corrosion.
II.2.4. - Méthodes d'examen des échantillons.

II.2.4.a - Microscopie électronique à balayage. Spectroscopie à sélection d'énergie.
II.2.4.b - Diffraction des rayons X
II.2.4.c - Examens métallographiques en coupe.

II.2.5. - Essais complémentaires.

.../...

Pages

CHAPITRE III - OXYDATION DANS L'OXYGENE DU CoTaC 744 ET L'ALLIAGE MATRICE.

III.1. - ETUDE CINETIQUE GRAVIMETRIQUE. 52

III.2. - ASPECT SUPERFICIEL DES COUCHES D'OXYDE. 58

III.2.1. - Cas de l'alliage matrice
III.2.2. - Cas du CoTaC 744 : sens transversal et longitudinal.

III.3. - COMPOSITION DES COUCHES D'OXYDE. 67

III.4. - ETUDE METALLOGRAPHIQUE EN COUPE 71

III.4.1. - Alliage matrice.
III.4.2. - CoTaC 744 : sens longitudinal.
III.4.3. - CoTaC 744 : sens transversal.
III.4.4. - Essais avec des marqueurs de Pt

III.5. - CINETIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE 87

CONCLUSION. 92

CHAPITRE IV - CORROSION EN PRESENCE DE Na_2SO_4 DU CoTaC 744 ET DE L'ALLIAGE MATRICE

IV.1. - ETUDE CINETIQUE GRAVIMETRIQUE. 95

IV.2. - ASPECT SUPERFICIEL APRES CORROSION. 99

PAGES

IV.2.1. - Alliage matrice.
IV.2.2. - CoTaC 744 : sens longitudinal.
IV.2.3. - CoTaC 744 : sens transversal.

IV.3. - COMPOSITION DES COUCHES DE CORROSION 111

IV.4. - EXAMENS MEALLOGRAPHIQUES EN COUPE. 113

IV.4.1. - Alliage matrice.
IV.4.2. - CoTaC 744 : sens longitudinal.
IV.4.3. - CoTaC 744 : sens transversal.

IV.5. - EXAMENS COMPLEMENTAIRES. 126

IV.5.1. - Corrosion avec apport continu de Na_2SO_4 ; Système DEAN.
IV.5.2. - Eprouvettes testées sur banc de corrosion Turboméca.

CONCLUSION. 128

CHAPITRE V - ETUDE DE LA DIFFUSION DU SOUFRE DANS L'ALLIAGE CoTaC 744.

V.1. - METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES 134

V.1.1. - Dépôt du radiotraceur.
V.1.2. - Recuit de diffusion.
V.1.3. - Tracé des courbes activité-profondeur.

V.2. - CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION 138

PAGES

V.2.1. - Diffusion en volume.
V.2.2. - Diffusion intergranulaire.
V.2.3. - Diffusion interfaciale.
V.2.4. - Techniques autoradiographique.

V.3. - RESULTATS. 142

V.4. - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS 152

CONCLUSION. 163.

CHAPITRE VI - OXYDATION ET CORROSION DU CoTaC 744
DISCUSSION ET INTERPRETATION.

VI.1. - OXYDATION DE L'ALLIAGE MATRICE ET DU CoTaC 744. 166

VI.2. - CORROSION DE L'ALLIAGE MATRICE ET DU CoTaC 744. 174

CONCLUSIONS GENERALES. 177

BIBLIOGRAPHIE. 180

RESUME (EN ANGLAIS) 188

.°.

INTRODUCTION GENERALE

Les dernières décades ont été marquées par un développement important des besoins énergétiques qui a entraîné un développement parallèle des systèmes de production d'énergie et la recherche d'une efficacité optimale de ces systèmes.

Dans le domaine particulier des turbines à gaz, aussi bien pour un usage aéronautique qu'industriel, cette recherche d'un rendement optimal n'a été possible que par le développement de matériaux métalliques possédant d'excellentes caractéristiques mécaniques à chaud, une bonne résistance à la corrosion et permettant d'atteindre des durées de vie de l'ordre de 10.000 heures.

En effet, les matériaux utilisés pour réaliser les pièces maîtresses des turboréacteurs et des turbines à gaz industrielles -aubes fixes et mobiles notamment- sont soumis à des conditions extrêmement sévères :

- Températures élevées, comprises entre 700 et 1.000°C environ,
- Conttaintes mécaniques importantes,
- Environnement agressif,
- Chocs thermiques accompagnant les cycles de mise en marche/arrêt...

La recherche continuelle d'un accroissement des performances des turbines à gaz est directement liée à un accroissement des températures de fonctionnement. L'amélioration constante des propriétés des superalliages réfractaires et le développement de techniques de refroidissement des aubes a permis d'atteindre des températures de gaz à l'entrée de la turbine situées entre 1.350 et 1.400°C. Cependant, il apparaît qu'une augmentation plus importante de la température d'entrée turbine ne se traduit pas nécessairement par une augmentation du rendement global du fait de l'accroissement du débit d'air de refroidissement à prélever à la sortie du compresseur. De ce fait, la mise au point de matériaux susceptibles de travailler à des températures comprises entre 1.050 et 1.100°C, c'est à dire de 70 à 100°C de plus que les meilleurs superalliages base-Ni, présente un grand intérêt.

Cette exigence a conduit au développement de nouvelles classes de matériaux métalliques à hautes caractéristiques mécaniques à chaud dont notamment les alliages monocristallins et les matériaux composites.

Si l'on exclut les alliages durcis par précipitation, les composites, à matrice métallique, peuvent être classés en deux groupes :

- les alliages à phase dispersée où l'on réalise une dispersion homogène de très fines particules insolubles s'opposant au mouvement des dislocations (composites du type SAP ou Nickel TD),

- les métaux ou alliages renforcés par fibres. Ces fibres peuvent être des trichites ou des filaments continus constituant une phase résistante mais fragile, la matrice assurant le transfert des charges d'une fibre à l'autre. Une fraction volumique importante de fibres à module d'élasticité élevé semble à priori nécessaire.

Pour cette deuxième classe de matériaux, il est apparu que les interfaces entre fibres et matrice jouaient un rôle important dans le comportement mécanique du composite. D'une part, l'interface, qui est le siège de cisaillements importants doit assurer une liaison mécanique rigide pour permettre le transfert des contraintes imposées. D'autre part, la stabilité thermique de la structure dépend de facteurs physico-chimiques parmi lesquels figurent notamment la compatibilité chimique des phases en contact et la valeur de l'énergie interfaciale.

Les difficultés technologiques de fabrication de ces composites et la réactivité chimique souvent importante des diverses fibres avec les matrices métalliques envisagées ont conduit au développement de composites renforcés par des fibres intermétalliques préparées "in situ" par solidification unidirectionnelle d'alliages eutectiques ou pseudo-eutectiques. Cette méthode permet d'obtenir des matériaux anisotropes à structure lamellaire ou fibreuse se développant parallèlement à la direction de croissance.

Une résistance mécanique élevée, une bonne stabilité thermique et une résilience suffisante ne sont pas les seules spécifications requises pour l'emploi de ces matériaux. Ils doivent aussi posséder une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température.

Aussi, compte-tenu du nombre encore restreint des travaux relatifs à l'oxydation et à la corrosion à haute

température de ce type de matériaux, nous avons entrepris de caractériser le comportement à haute température et atmosphère oxydante de l'alliage CoTacC 744 développé en France par l'Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales (O.N.E.R.A.). Cet alliage CoTaC 744 est un alliage pseudo-eutectique solidifié unidirectionnellement afin d'obtenir une répartition régulière de fibres de monocarbure de niobium NbC au sein d'une matrice γ/γ' riche en nickel et dont la composition et la structure se rapprochent de celles des superalliages réfractaires conventionnels. Compte-tenu de la réactivité du NbC, cet alliage doit être protégé contre l'oxydation et la corrosion par un revêtement ; il était cependant nécessaire de définir de façon détaillée sa résistance intrinsèque à l'oxydation et à la corrosion et d'essayer de mettre en évidence le rôle éventuel des fibres de NbC vis à vis des processus réactionnels et diffusionnels.

Dans ce but, nous avons effectué une étude de l'oxydation et de la corrosion, en présence de sulfate de sodium Na_2SO_4, du CoTaC 744 et d'un alliage de composition identique à celle de la matrice γ/γ' du CoTaC 744. Cette étude a été effectuée aux températures de 800 et 900°C. Ces températures correspondent au domaine des températures critiques pour la corrosion par Na_2SO_4 dont il est maintenant largement admis qu'il se forme dans les gaz de combustion lorsque le combustible et l'atmosphère sont pollués par de faibles traces de soufre et de NaCl.

Cette caractérisation a été complétée par une étude de la diffusion du soufre dans les deux matériaux étudiés afin de mieux comprendre et analyser les phénomènes observés.

Après un chapitre introductif général sur les eutectiques orientés, l'oxydation et la corrosion à haute température, l'exposé de notre travail se divisera en cinq chapitres

respectivement relatifs à :

- la caractérisation des matériaux étudiés et l'exposé des méthodes expérimentales,
- l'étude de l'oxydation de ces matériaux,
- leur comportement en présence de Na_2SO_4,
- l'étude de la diffusion du soufre,
- l'interprétation et la discussion des résultats relatifs à l'oxydation et à la corrosion du CoTaC 744 et de l'alliage matrice.

°°°

C H A P I T R E -I-

RAPPELS SUR LES EUTECTIQUES ORIENTES ET LES MECANISMES D'OXYDATION ET DE CORROSION DES ALLIAGES BASE Ni

-

Ce chapitre de rappels bibliographiques se divise en trois parties distinctes respectivement relatives à :

- une présentation succincte des eutectiques orientés et des systèmes développés en vue d'une application à haute température,

- l'oxydation et la corrosion à chaud des superalliages base Ni

- l'oxydation et la corrosion des matériaux métalliques biphasés.

I.1. - LES EUTECTIQUES ORIENTES.

I.1.1. - ELABORATION.

La solidification d'un alliage binaire eutectique, dans un gradient thermique unidirectionnel conduit, en général, à l'obtention de microstructures orientées régulières.
Les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre comportent (Figure I.1) une source chaude (four à résistance, induction H.F.) et une source froide, mobiles par rapport à l'alliage à solidifier. Ces dispositifs permettent de fixer la vitesse de solidification V et le gradient thermique longitudinal G dans le liquide en avant du front général de solidification.

Lorsque la source chaude et la source froide sont ajustées de telle sorte que le front de solidification soit plan et perpendiculaire au gradient de température, les deux phases α et β de l'eutectique (Figure I.2 a-b) croissent simultanément et perpendiculairement au front de solidification et développent des structures lamellaires ou fibreuses d'espacement régulier. De nombreux travaux ont été consacrés aux mécanismes de solidification et de croissance des eutectiques orientés ; ils sont repérés dans plusieurs revues récentes [1 - 11] et il n'est pas utile de les détailler ici.

Nous indiquerons seulement que la croissance eutectique met en jeu des mécanismes de diffusion à courte distance qui contrôle la variation de l'espacement λ des fibres ou lamelles en fonction de la vitesse de solidification. De nombreuses déterminations expérimentales [11 - 15] ont montré que cette relation était de la forme : $\lambda V^2 = Cst$

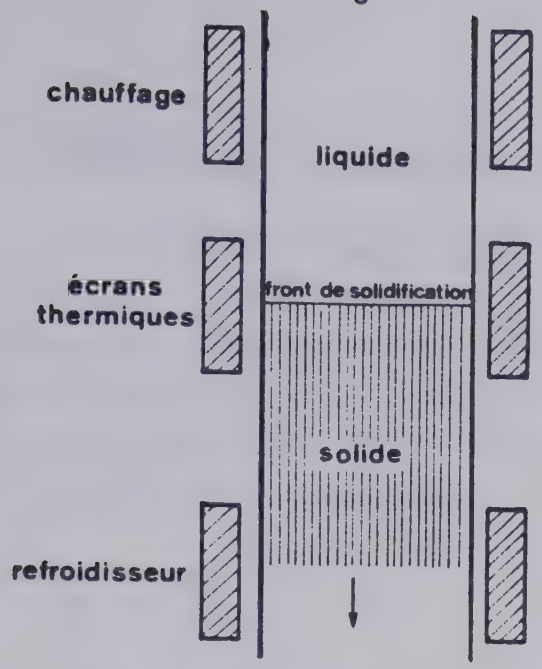


Fig. I.1. - Schéma de la solidification unidirectionnelle.

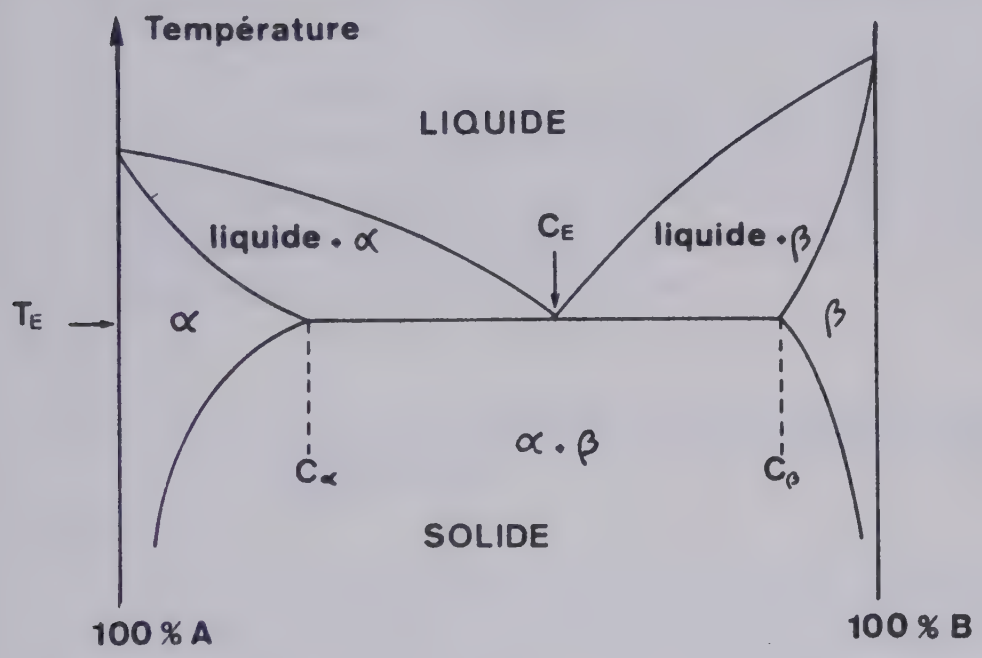


Fig. I.2a. - Diagramme binaire eutectique.

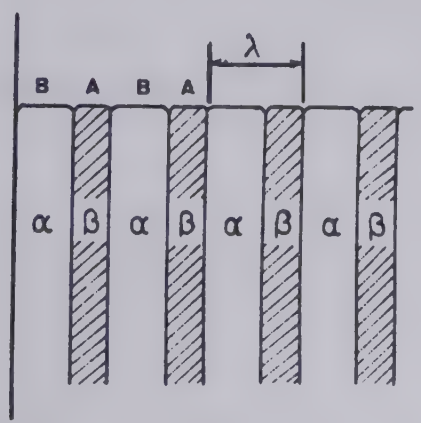


Fig. I.2b. : Schéma d'une structure biphasé eutectique orienté (matrice α et fibre ou lamelle β).

I.1.2. - SYSTEMES POLYCONSTITUES.

Si le front de solidification reste plan, des structures orientées régulières peuvent encore être obtenues pour des alliages de composition différente de la composition eutectique ou de composition plus complexe (pseudo-eutectique). L'application du critère de la surfusion constitutionnelle [3, 6] conduit à la condition :

$$\frac{G}{V} \geq \frac{\Delta T}{D}$$

où D est le plus faible des coefficients de diffusion dans le liquide et ΔT est l'intervalle de solidification de l'alliage.

Ainsi, dans la mesure où l'intervalle de solidification n'est pas augmenté de façon trop importante et la nature des phases formées au cours de la solidification n'est pas modifiée, il a été possible d'élaborer des alliages biphasés complexes à structure orientée.

I.1.3. - EUTECTIQUES ORIENTES POUR APPLICATION A HAUTE TEMPERATURE.

Dans le cas des applications à haute température, plusieurs types de matériaux ont été développés. Ils se différencient par la nature de la phase de renforcement, la composition et la structure de la matrice se rapprochant de celles des superalliages réfractaires base - Ni caractérisés par la précipitation de phase γ' ($Ni_3(Al, T_i)$) au sein d'une matrice austénitique cfc. Les différentes phases de renforcement sont :

- des fibres de carbure de métaux de transition (TaC, NbC, $Cr_3 C_2$),

- des lamelles de composés intermétalliques (δ Ni_3Nb)
- des fibres ductiles de molybdène ou d'un autre métal réfractaire.

Les matériaux de type γ/γ' -δ ont été étudiés et développés par la firme PRATT & WHITNEY, ils possèdent d'excellentes caractéristiques en fluage mais également une très faible résistance à l'oxydation ou à la corrosion et une absence totale de ductilité dans le sens travers.

Les alliages γ/γ'-α sont du type ductile - ductile et découlent du palier monovariant : Liq $\rightleftarrows$ γ + α du diagramme ternaire Ni-Al-Mo. Ces matériaux possèdent des caractéristiques en fluage supérieures aux alliages γ/γ' - δ ou γ/γ' -MC ainsi que des allongements à rupture élevés. Cependant, ils offrent une très mauvaise résistance à l'oxydation et à la corrosion et une addition de chrome n'est pas possible car les fibres métalliques ne sont plus stables en présence de cet élément .

Les alliages γ/γ' - MC, développés initialement par l'O.N.E.R.A., dérivent des eutectiques pseudo-binaires formés par le nickel ou le cobalt et les monocarbures des métaux de transition des groupes IV et V. L'intervalle de solidification de ces systèmes n'est, en outre, pas trop modifié par l'addition, même à des teneurs élevées, d'éléments tels que Cr, Al, W, Mo...

Deux familles d'alliages ont été développées : les CoTaC à l'O.N.E.R.A. et NiTaC par General Electric aux U.S.A.

Le terme actuel des études effectuées à l'O.N.E.R.A. a conduit au développement de l'alliage CoTaC 744, objet de notre étude, dont la matrice γ/γ' est renforcée par des fibres de NbC.

I.2. - OXYDATION ET CORROSION DES ALLIAGES BASE - Ni

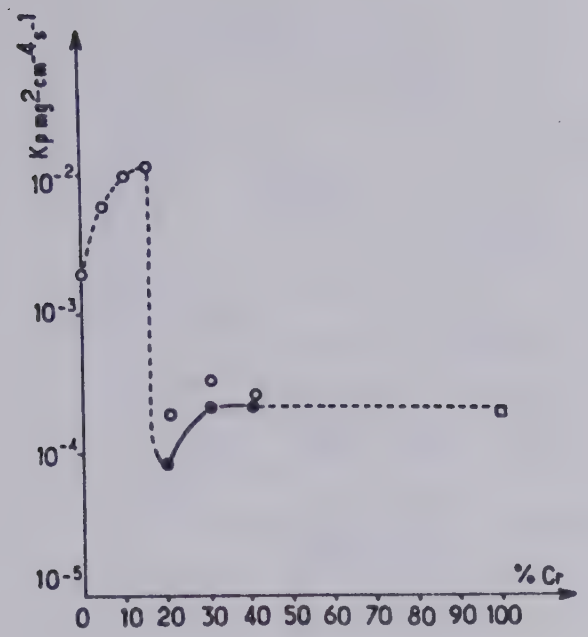
La plupart des travaux relatifs à l'oxydation des alliages base - Ni concernent les alliages binaires Ni-Cr, Ni-Al et les alliages ternaires Ni-Cr-Al. Les principaux résultats relatifs à ces systèmes seront succinctement décrits avant de rappeler quelques données relatives aux alliages plus complexes.

I.2.1. - OXYDATION DES ALLIAGES BINAIRES Ni-Cr.

L'influence du Cr sur l'oxydation du Ni peut être schématisée à l'aide de la figure I.3 [16, 17, 18 et 23] qui représente la variation de la constante de vitesse parabolique en fonction de la concentration en Cr. Trois domaines peuvent être distingués :

- Lorsque la concentration en Cr est inférieure à 5 % en poids, la vitesse d'oxydation augmente. Cette augmentation est attribuée à un accroissement de la concentration en lacune cationique dans la couche d'oxyde NiO du fait de la présence d'ions Cr^{3+} en substitution dans le réseau cationique de NiO.

- Lorsque la concentration en Cr est comprise entre 5 et 20 % en poids, la vitesse d'oxydation diminue du fait de l'oxydation interne du Cr et de la formation du spinelle $Ni\ Cr_2\ O_4$, dispersé au sein de la couche de NiO et diminuant la section efficace de diffusion au travers de cette couche. La figure I.4. schématise les mécanismes d'oxydation de tels alliages.

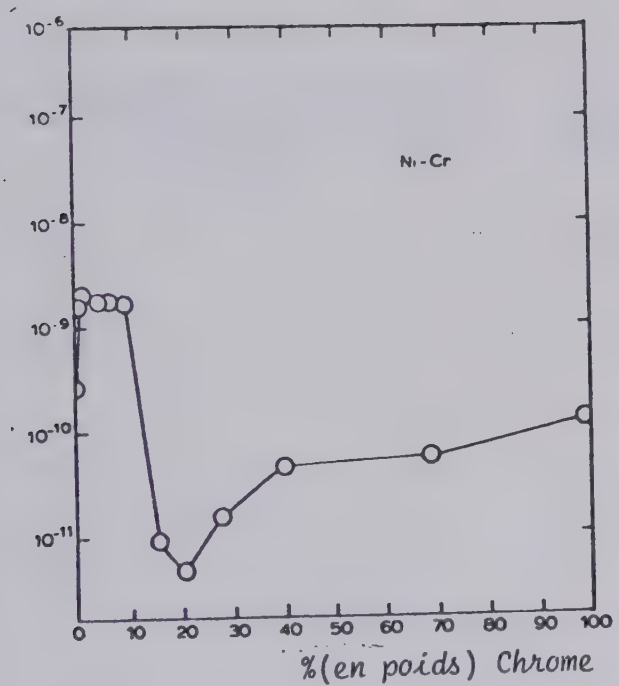


(a) T = 1200°C d'après

○ Giggins et Pettit (16)

□ Paidassi et Col. (17)

● P. Moulin (18)



(b) T = 1000°C d'après Wright (23) dans l'oxygène à 760 Torr.

Fig. I.3. - Evolution de la constante de vitesse parabolique k_p des cinétiques d'oxydation des alliages Ni-Cr en fonction de la teneur en chrome.

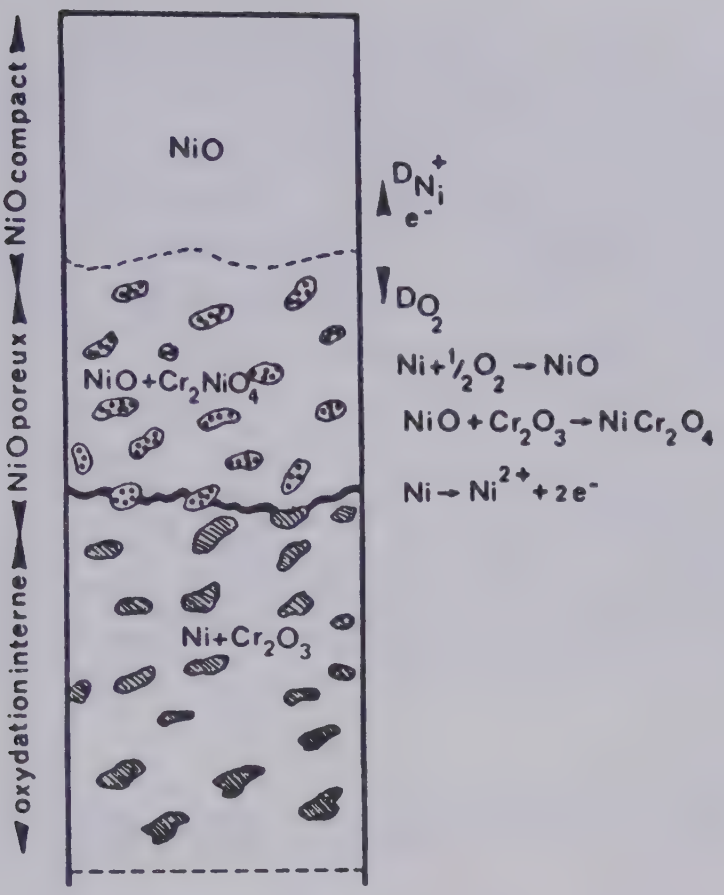


Fig. I.4. : Représentation schématique de mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr de teneur en chrome comprise entre 5 et 20 % en poids.

- Lorsque la concentration en Cr est supérieure à 20 % en poids, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus faible que celle du Ni pur. Cela est dû à la formation d'une couche externe continue de Cr_2O_3. P. Moulin [18] a montré que, dans ce domaine de concentration, la croissance de la couche de Cr_2O_3 pouvait être contrôlée soit par la diffusion intergranulaire du Cr dans l'alliage, soit par la diffusion au sein de la couche de Cr_2O_3.

Dans le cas des alliages développant une couche externe continue de Cr_2O_3, la formation de l'oxyde volatil CrO_3, aux températures supérieures à 1.000°C, peut avoir un rôle important et modifier, de façon sensible, les cinétiques d'oxydation.

I.2.2. - OXYDATION DES ALLIAGES BINAIRES Ni-Al.

L'influence de l'aluminium sur l'oxydation du Ni paraît plus complexe que celle du chrome.

Pour les teneurs en Al inférieures à 5 % en poids, les mécanismes d'oxydation sont semblables à ceux observés dans le cas des alliages Ni-Cr dont la teneur en chrome est inférieure à 15 % en poids : une couche de NiO se forme, alors que l'oxydation interne de l'aluminium conduit à la formation de précipités d'Al_2O_3 réagissant ensuite avec l'oxyde NiO pour former des précipités de spinelle $NiAl_2O_4$ [19] ; la présence d'ions Al^{3+} dissous augmente également la vitesse de croissance de la couche de NiO. Cependant, il a été montré que lorsque, du fait de la croissance de la couche de NiO, la concentration en aluminium à l'interface alliage-oxyde augmente, le gradient de concentration associé à la diffusion des lacunes diminue et peut s'inverser, la couche de NiO cessant alors de croître [20].

Lorsque la concentration en aluminium est suffisante, une couche externe continue d'alumine Al_2O_3 se forme. Cependant, l'appauvrissement en aluminium de l'alliage sous-jacent induit la formation d'une couche de NiO au point de rupture des couches d'Al_2O_3 qui sont généralement fragiles [19], des couches stratifiées peuvent alors être formées.

Pour une teneur en aluminium supérieure à 17 % en poids, la couche d'alumine formée est stable ; la vitesse d'oxydation devient alors très faible et est alors contrôlée par la diffusion dans l'alumine, soit des anions oxygène, soit des cations métalliques, selon la nature des impuretés ou des éléments d'additions secondaires présents [21].

En règle générale, les couches d'alumine sont moins adhérentes et plus fragiles que les couches de Cr_2O_3.

I.2.3. - OXYDATION DES ALLIAGES TERNAIRES Ni-Cr-Al.

Le comportement des alliages ternaires Ni-Cr-Al peut être schématisé à partir du diagramme de la figure I.5 où la nature des oxydes formés est indiquée en fonction de la composition des alliages [22].

Trois régions peuvent être distinguées :

- Pour les faibles concentrations en Cr et Al, une couche continue externe d'oxyde NiO est formée, une zone d'oxydation interne du Cr et/ou Al se développe dans l'alliage sous-jacent à la couche de NiO.

- Pour les concentrations en Cr élevées et lorsque la concentration en Al n'excède pas 5 % en poids (10 % at.) une couche continue de Cr_2O_3 se forme, il y a oxydation interne de l'aluminium.

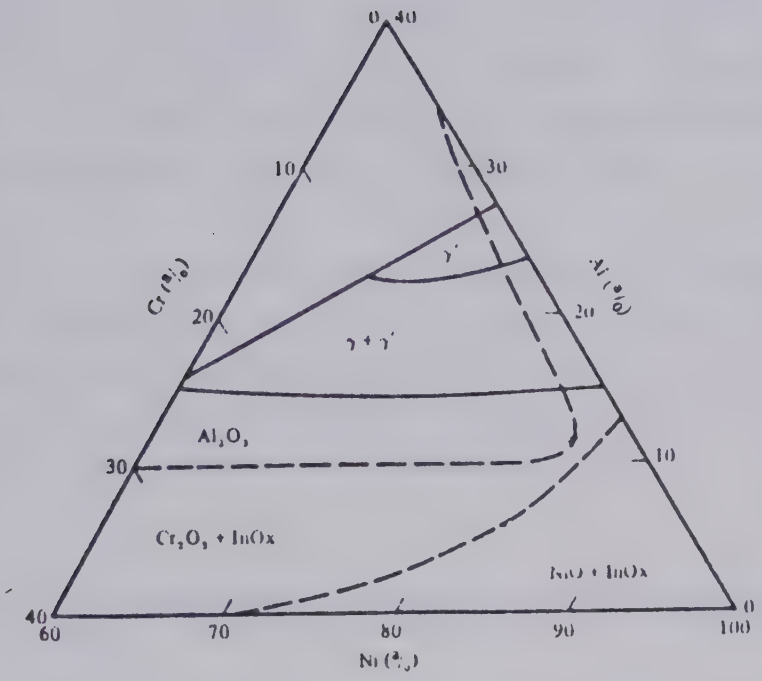


Fig. I.5. - Diagramme ternaire des oxydes pour les alliages Ni-Cr-Al à 1000° C, d'après Wallwork et Hed (22).
(In Ox = oxydation interne).

- Lorsque la concentration en aluminium est supérieure à 5 % en poids seule une couche externe continue d'Al_2O_3 se développe.

L'oxydation des alliages, dont la composition est proche des limites des domaines précédemment indiqués, a été étudiée et discutée en détail [23 - 25] ; la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxydation est très variable en fonction des conditions expérimentales (température et durée notamment) et de la composition.

On notera que la formation de spinelle Ni Al_2O_4 a été remarquée au cours des premiers stades de l'oxydation. Ce composé pourrait se former directement à partir de l'oxydation des précipités de phase $\gamma'(Ni_3Al)$; il se dissocierait ultérieurement pour former de l'alumine [26].

I.2.4. - EFFETS DES ELEMENTS D'ADDITION SECONDAIRES.

En règle générale, les superalliages réfractaires industriels se classent en deux catégories principales en fonction de la nature de la couche d'oxyde externe, donc de la concentration en Cr et Al. Ceci conduit à distinguer :

- les alliages Cr_2O_3 - formeurs ou Cr_2O_3 - gênes,
- les alliages Al_2O_3 - formeurs ou Al_2O_3 - gênes.

Cependant, les superalliages ont généralement une composition très complexe et ils peuvent parfois contenir plus d'une dizaine d'éléments dont la concentration peut varier en quelques ppm et plusieurs pourcents. De plus, il y a peu d'études systématiques et détaillées de l'oxydation des superalliages complexes ou de l'influence d'un élément donné sur le comportement de ces matériaux.

A cet égard, les principaux résultats semblent indiquer que le titane a un effet néfaste [27], les éléments Mo et W n'ont pas d'influence appréciable [28], les éléments Ta et Nb auraient en revanche un effet favorable [29, 30].

—

I.3. - CORROSION DES SUPERALLIAGES BASE - Ni

La corrosion des superalliages réfractaires est un processus d'oxydation accélérée observé lorsque l'atmosphère oxydante est contaminée par des composés soufrés et chlorés. Cela est notamment le cas des gaz de combustion des fuels et charbons qui peuvent contenir un ou plusieurs des composés suivants : HCl, NaCl, NaOH, H_2S, SO_2, Na_2O [31].

Dans les conditions d'opération d'une turbine à gaz, Bornstein et De Crescente ont montré [32] que la réaction :

$$2\ NaCl + SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\ HCl$$

était fortement déplacé vers la droite, Fryburg et Coll. ont par ailleurs montré que la conversion de NaCl et SO_2 en Na_2SO_4 s'effectue en un temps inférieur à 10^{-6} seconde dans une flamme méthane-oxygène [33]. De plus, Kohl et Coll. [34] ont montré que les vitesses de déposition de Na_2SO_4 mesurées sur un substrat de Pt exposé à des gaz de combustion contaminés par Na_2SO_4 sont en accord avec les calculs basés sur l'étude des équilibres thermodynamiques et du transport de masse.

De plus,l'analyse des dépôts formés sur les aubes de turbine à gaz fonctionnant en atmosphère marine a prouvé que le sulfate de sodium en est le constituant majeur, associé à quelques traces de sulfates de calcium et de magnésium [35]. Cependant, ces analyses n'ont jamais permis de détecter la présence de chlorure de sodium [36] ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'analyse ne porte que sur les produits finaux de réaction, NaCl ayant déjà réagi pour former soit le sulfate Na_2SO_4, soit des composés volatiles.

Ainsi, il est maintenant bien admis que les sels Na_2SO_4 et NaCl jouent un rôle prédominant dans les processus de corrosion à chaud des superalliages base-Ni. En outre, il convient de noter que la corrosion à chaud des superalliages intervient de façon prépondérante entre 800 et 950°C, domaine de température où les dépôts salins sont liquides. Aux températures supérieures à 950°C, l'oxydation est généralement prépondérante par rapport à la corrosion.

I.3.1. - ASPECT THERMODYNAMIQUE.

Le diagramme de stabilité Na-O-S à 1.000°C est représenté par la figure I.6 [37]. Ce diagramme permet de définir les domaines de stabilité des différentes phases susceptibles de se former en fonction des pressions partielles p_{O_2} et p_{S_2} ou, ce qui est équivalent p_{SO_2} ou p_{SO_3}. On préfère en général utiliser p_{SO_3}, car dans le cas où le sulfate de sodium est en contact avec d'autres sels ou oxyde, l'activité des ions O^{2-}, susceptible de se former par dissociation du sulfate selon la réaction :

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + 2\,Na^+ + O^{2-}$$

est inversement proportionnelle à la pression partielle p_{SO_3}.

Les réactions possibles entre Na_2SO_4 et les oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 peuvent être représentés à l'aide de diagrammes semblables (Figure I.7 a-b). Ces diagrammes montrent que dans le cas de l'oxyde Al_2O_3, du fait de son caractère amphotère, deux types d'équilibre peuvent intervenir :

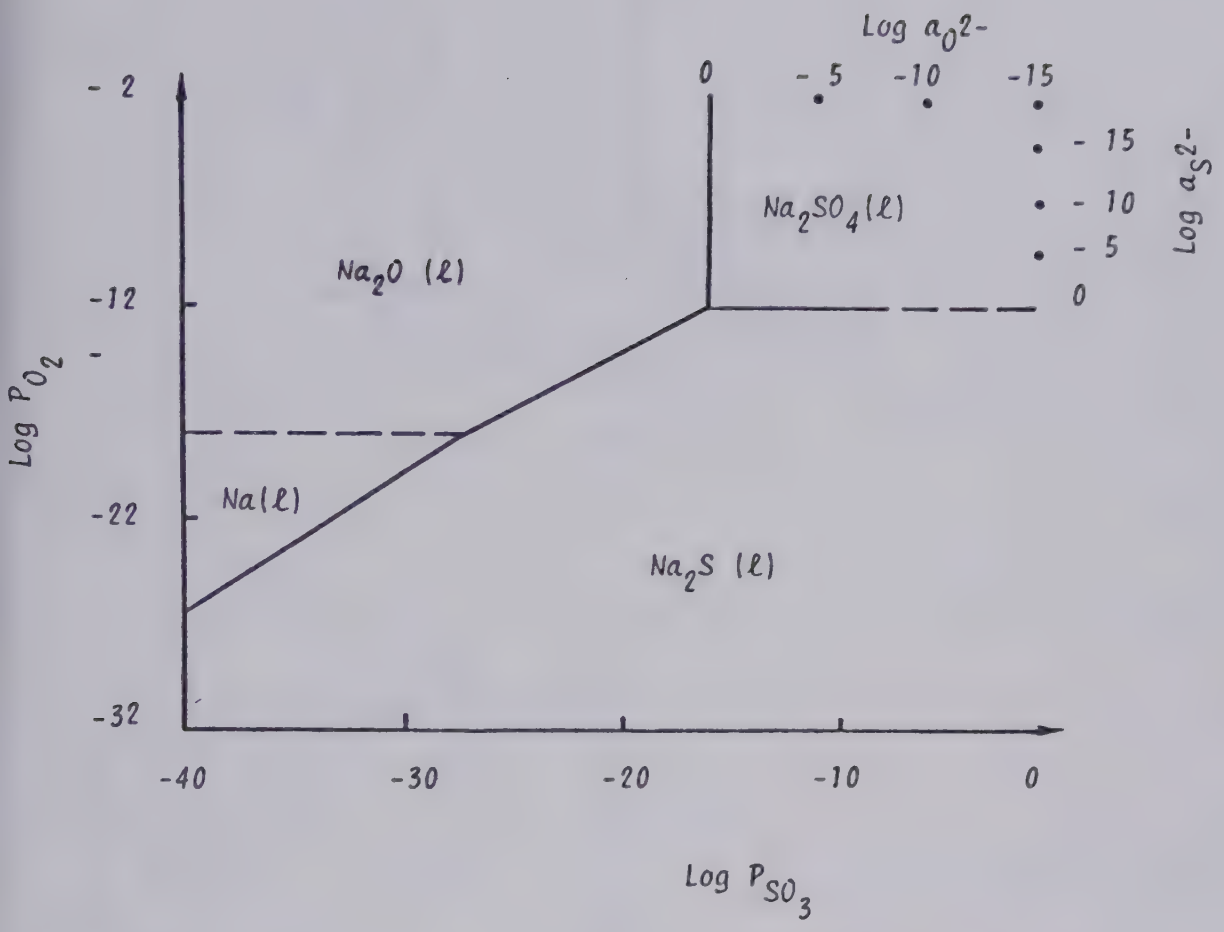
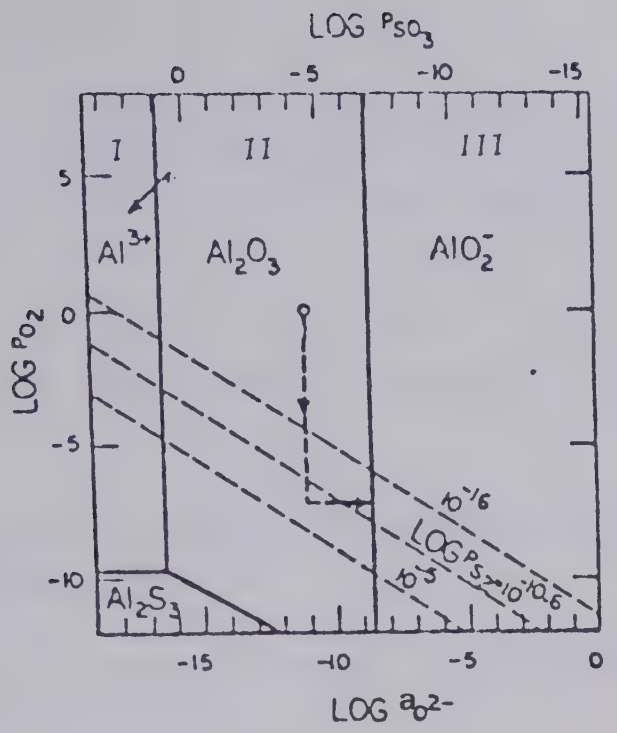
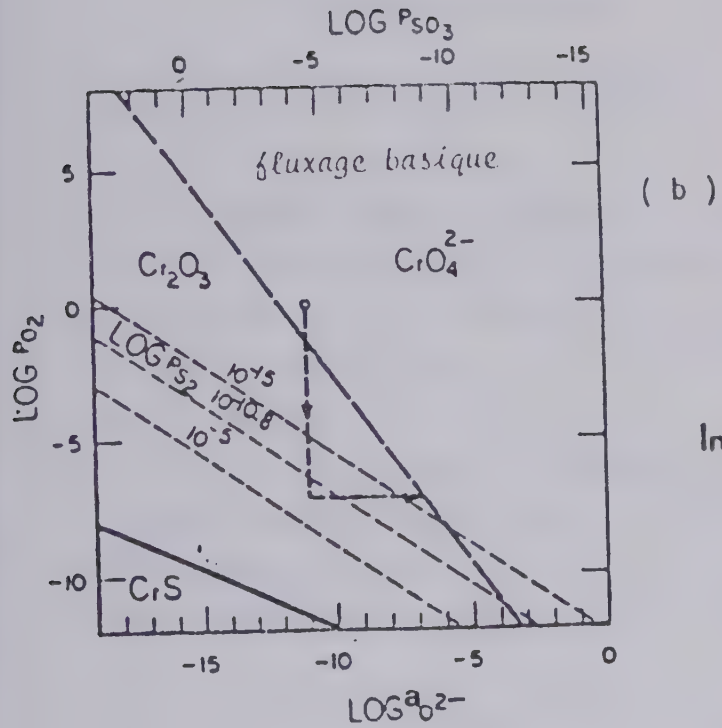


Fig. I.6. - Diagramme de stabilité du système Na-O-S à 1000°C, d'après Geobel et Pettit (37).

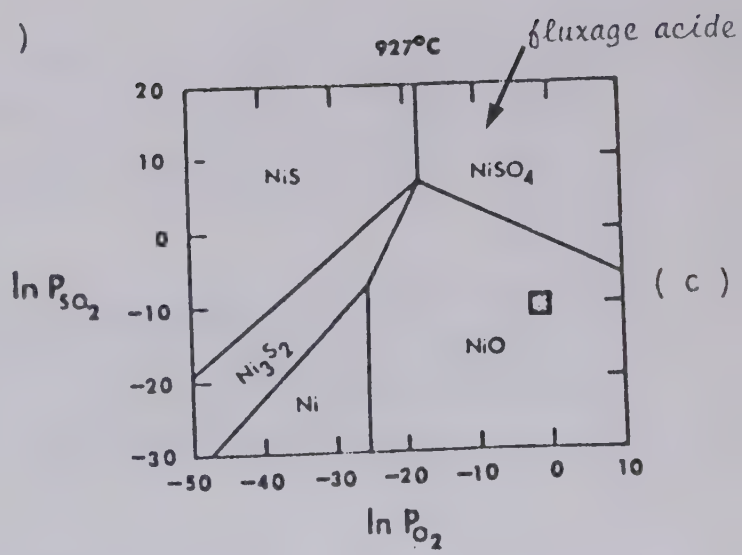


I - fluxage acide
II - Al_2O_3 stable
III - fluxage basique

(a)



(b)



(c)

Fig. I.7. - Diagrammes de stabilités des systèmes ; (a) Al-O-S ; (b) Cr-O-S à 1000°C, d'après Wright (23) et (c) Ni-O-S à 927°C, d'après Quets et Dresher (38).

- mise en solution acide :

$$Al_2O_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3\ O^{2-} \quad \text{ou} \quad Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2O$$

- mise en solution basique :

$$Al_2O_3 + O^{2-} \rightleftarrows 2\ AlO_2^- \quad \text{ou} \quad Al_2O_3 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaAlO_2 + SO_3$$

Dans le cas de l'oxyde Cr_2O_3, seule la réaction basique est généralement observée :

$$Cr_2O_3 + 2\ O^{2-} + 3/2\ O_2 \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} \quad \text{ou} \quad Cr_2O_3 + 2Na_2SO_4 + 1/2O_2 \rightleftarrows 2Na_2CrO_4 + 2\ SO_2$$

La réaction acide

$$Cr_2O_3 \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3\ O^{3-} \quad \text{ou} \quad Cr_2O_3 + 3\ Na_2SO_4 \rightleftarrows Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2O$$

n'intervenant que lorsque l'activité en O^{2-} est très faible, ce qui correspond à une pression partielle p_{SO_3} élevée, Liang et Elliott [39] indiquent qu'à 927°C, cette réaction se produit lorsque p_{SO_3} est supérieure à 0,8 atm.

L'absence de données thermodynamiques relatives au composé $NaNiO_2$ ne permet pas de tracer le diagramme complet du système Ni-S-O (Figure I.7 c) [38]. Ce diagramme devrait être complété en tenant compte des réactions [40].

$$NiO + O^{2-} \rightleftarrows NiO_2^{2-}$$

$$2\ NiO + O^{2-} + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftarrows 2\ NiO_2^{2-}$$

correspondant au processus de mise en solution basique qui peuvent se produire, en présence de Na_2SO_4 lorsque l'activité en O^{2-} est élevée.

I.3.2. - MECANISMES DE LA CORROSION A CHAUD.

Les mécanismes d'attaque des couches d'oxyde par Na_2SO_4 découlent en partie des considérations thermodynamiques précédentes. En effet, les mécanismes par fluxage acide ou basique des couches de Cr_2O_3 et Al_2O_3 sont basés sur les variations d'activité de O^{2-} au sein du film de Na_2SO_4 liquide recouvrant l'oxyde.

I.3.2.a - Fluxage basique.

Le processus par fluxage basique a été initialement proposé par Pettit et Coll. [41] dans le cas de l'attaque du Ni par Na_2SO_4. Ce mécanisme, schématisé par la figure I.8, fait intervenir la destruction de la couche d'oxyde par réaction de celle-ci avec les ions O^{2-} dans Na_2SO_4.

En effet, au début de l'attaque, l'activité en O^{2-} dans le film de Na_2SO_4 est faible et une couche d'oxyde NiO continue peut se développer à l'interface alliage/Na_2SO_4. A l'interface Ni/NiO la pression partielle p_{O_2} est faible, l'activité du soufre augmentant celui-ci peut diffuser à travers la couche d'oxyde pour former un sulfure sous-jacent à la couche d'oxyde. Le passage du S dans le Ni, conduit à un accroissement de l'activité en O^{2-} à l'interface NiO/Na_2SO_4 ; lorsque l'accroissement de l'activité en O^{2-} est suffisant, l'oxyde NiO peut être alors oxydé sous forme de nickelate NiO_2^{2-} dont la solubilité dans Na_2SO_4 est plus importante. Les ions nickelate diffusent alors vers l'interface Na_2SO_4/O_2 où,

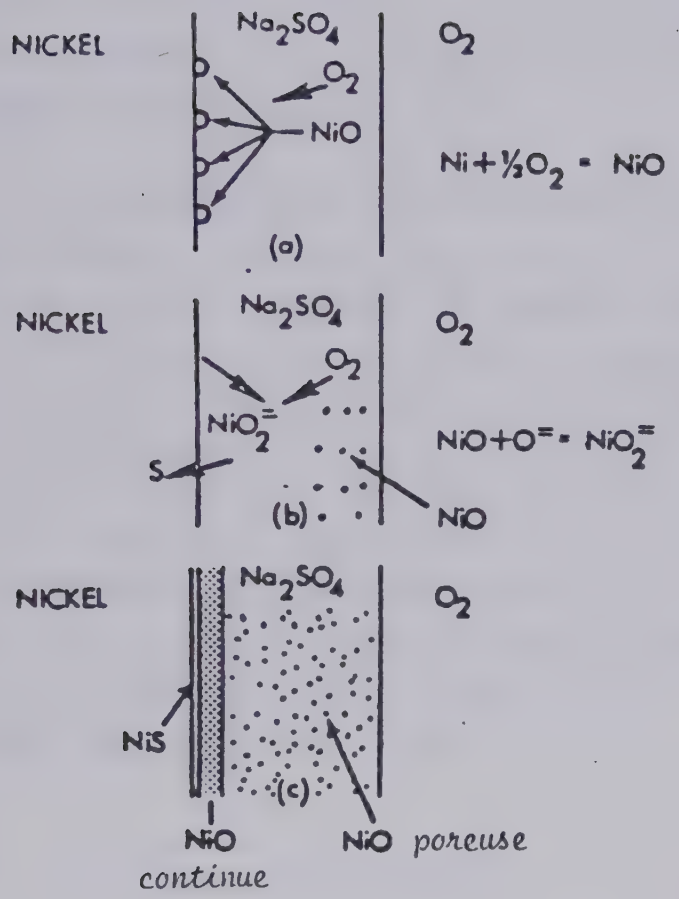


Fig. I.8. - Mécanisme du fluxage basique dans le cas du Nickel, d'après Goebel et Pettit (37).

l'activité en O^{2-} étant plus faible, ils sont à nouveau réduits sous forme de NiO précipitant dans le liquide et conduisant à la formation d'une couche poreuse de NiO. La réaction atteint un état stationnaire lorsque le film de Na_2SO_4 liquide est saturé en ion NiO_2^{2-}, dans ce cas une couche continue et compacte de NiO se réforme sous le film de Na_2SO_4 par diffusion de l'oxygène au travers de ce film.

Un mécanisme semblable peut s'appliquer en présence d'autres oxydes tels que Cr_2O_3 et Al_2O_3. Il permet en outre de rendre compte de l'effet de quelques éléments. Ainsi, lorsque des éléments en faible concentration sont susceptibles de former des oxydes complexes stables avec l'oxyde Na_2O, la couche d'oxyde continue ne se réforme par. Cela est notamment le cas du Cr (Na_2CrO_4), du molybdène (Na_2MO_4) et du tungstène (Na_2WO_4), lorsque la concentration en ces éléments n'excède pas 5 at % environ. Toutefois, dans le cas du Cr, si la concentration en Cr est suffisante pour former une couche continue de Cr_2O_3, la réaction sera lente du fait de la très faible solubilité de Cr_2O_3 dans Na_2SO_4.

I.3.2.b - Fluxage acide.

Ce mécanisme fait intervenir la destruction de la barrière d'oxyde par libération d'ions O^{2-} selon la réaction :

$$M \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} M^{2+} + O^{2-} \qquad (1)$$

Cela est notamment le cas des couches d'Al_2O_3 qui, du fait de sa nature amphotere, peut être attaqué par fluxage acide lorsque l'activité en O^{2-} est faible ou basique lorsque l'activité en O^{2-} est élevée.

Par ailleurs toutes réactions faisant intervenir un second oxyde dans une réaction du type :

$$M'O + O^{2-} \rightarrow M'O_2^{2-}$$

favorisera la réaction (1) selon le sens (a) car ces réactions tendent à réduire l'activité en O^{2-}. Cela est notamment le cas des oxyde MoO_3, WO_3, V_2O_5 et Cr_2O_3. Goebel et Coll. [42] ont en particulier discuté l'application de ce mécanisme au cas de couche d'Al_2O_3 en présence d'oxyde MoO_3.

Il apparaît que dans les mécanismes par fluxage acide ou basique, le soufre ne joue apparemment qu'un rôle secondaire. En fait, le point essentiel semble être que le sel fondu contient deux oxydants, si bien que le départ de l'un d'eux par réaction avec le métal, produit un accroissement de l'activité du second. Par ailleurs, l'importance du rôle du Na_2SO_4 est due d'une part à sa grande stabilité si bien qu'une faible variation de stoechiométrie provoque une importante variation de l'activité des espèces ioniques, d'autre part au fait qu'étant liquide dans le domaine de température considéré, les échanges au sein des films de Na_2SO_4 sont rapides.

Enfin, il apparaît également que ces mécanismes n'expliquent pas le rôle défavorable apporté par la présence de NaCl dans le film de Na_2SO_4, cet effet défavorable étant le plus important lorsque la concentration en NaCl est comprise entre 10 et 25 % en poids [43].

A cet égard, on peut seulement noter les observations de Hurst et Coll. [44] qui ont montré que l'un des effets de la présence de NaCl peut être associée à une plus grande fragilité des couches d'oxyde et à une plus faible adhésion de ces couches.

De plus, Sequiera et Hocking [45] ont montré, par une étude électrochimique du comportement de l'alliage Nimonic 105 dans des bains fondus de Na_2SO_4 - NaCl, que l'effet de NaCl sur les processus d'attaque de l'alliage ne devenait important qu'à des potentiels fortement anodiques, lorsque la concentration en NaCl est inférieure à 15 % en poids.

I.3.2.c - Influence de la composition des superalliages.

De nombreuses études ont été consacrées à l'étude de l'influence de la composition des superalliages sur leur comportement à la corrosion à chaud [44, 45]. Les résultats sont généralement contradictoires. Cependant, il apparaît assez nettement que le facteur le plus important est la teneur en Cr. Walters [46] et Félix [47] ont chacun présenté des graphiques qui illustrent bien l'effet favorable de la teneur en Cr (Figure I.9) sur la résistance à la corrosion des superalliages.

Plusieurs auteurs [48 - 50] ont proposé des expressions permettant de déterminer l'équivalent en Cr d'un alliage à partir de sa composition. Cependant, si les auteurs s'accordent sur le rôle bénéfique des éléments Cr et Al, il n'en est pas de même en ce qui concerne les éléments Ti, Mo, W et Ta qui apparaissent selon les auteurs favorables, défavorables ou sans effets notables.

Par ailleurs, il ne paraît pas possible de considérer l'effet d'un élément isolément. L'influence d'un élément peut souvent dépendre de son influence sur la microstructure, la composition et la répartition des carbures, la présence d'un

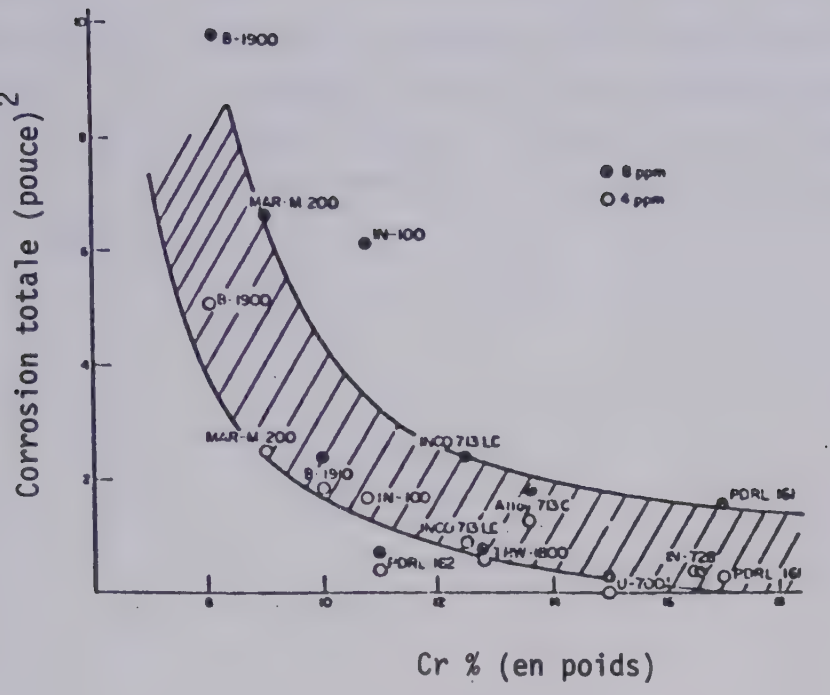


Fig. I.9. - Epaisseur de corrosion en fonction de la teneur en chrome des superalliages, d'après Walters (46).

autre élément. Ainsi, Billingham et Coll. [51] ont étudié l'effet du rapport Ti/Al pour une série d'alliages de composition Ni - 15 Cr - 15 Co - 9 (Ti + Al) - 4 Mo - 0,16 C et observé une variation complexe de la profondeur d'attaque en fonction de ce rapport Ti/Al. Dans le même ordre d'idée, l'effet du Ta sera, par exemple, fonction de la teneur en carbone, car il favorise la formation de carbure de type MC plutôt que $M_{23}C_6$.

---

autre élément. Ainsi, Billingham et Coll. [51] ont étudié l'effet du rapport Ti/Al pour une série d'alliages de composition Ni - 15 Cr - 15 Co - 9 (Ti + Al) - 4 Mo - 0,16 C et observé une variation complexe de la profondeur d'attaque en fonction de ce rapport Ti/Al. Dans le même ordre d'idée, l'effet du Ta sera, par exemple, fonction de la teneur en carbone, car il favorise la formation de carbure de type MC plutôt que $M_{23}C_6$.

—

I.4. - OXYDATION DES ALLIAGES BIPHASES.

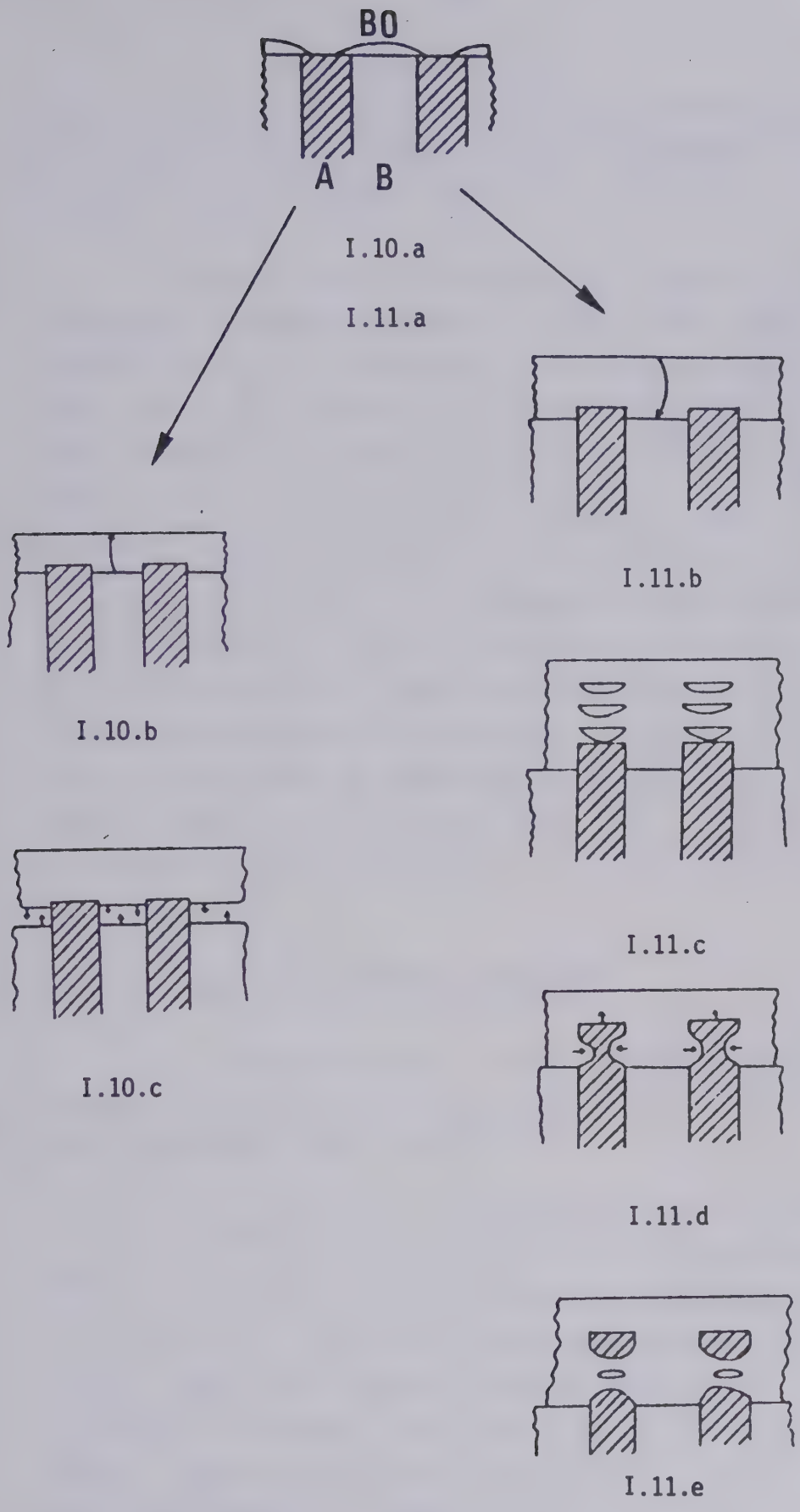
Le comportement des matériaux polyphasés en atmosphère oxydante est encore mal connu. L'affinité différente des constituants pour le milieu agressif, les vitesses de diffusion différentes des constituants dans l'alliage et dans l'oxyde conduisent à des morphologies très diverses, des couches d'oxydes. Stringer [52] a défini de façon schématique le comportement probable des alliages biphasés fibreux ou lamellaires, dans le cadre des hypothèses suivantes :

- Il n'est pas tenu compte des solubilités mutuelles dans les phases métalliques et dans les oxydes,
- Un seul oxyde se forme sur chaque phase,
- Le phénomène régissant le transport de matière est le même dans l'ensemble des couches.

1.4.1. - SEUL LE METAL B S'OXYDE.

Considérons un alliage AB dont B est le métal de base et A un métal noble moins oxydable que B. Une couche d'oxyde BO se forme et se développe sur toute la surface de l'alliage (Figures I-10a et I-11a).

Dans le cas d'un processus régi par une diffusion cationique, l'oxyde BO se forme à l'interface oxygène/oxyde (figure I-10b). Pour que la couche d'oxyde adhère parfaitement au métal, il est nécessaire que l'oxyde suive le retrait du métal B dû à la diffusion cationique. Si l'adhésion B/BO est faible, la couche BO peut se séparer de l'alliage et conduire à la formation d'une couche poreuse au niveau de la séparation (figure I-10c). Au contraire, si l'adhésion B/BO est bonne



Cas où seul le métal B s'oxyde

Fig.I.10. - Diffusion cationique

Fig. I.11. - Diffusion anionique

d'après Stringer (52)

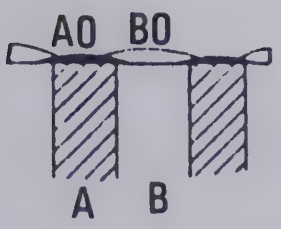
et que la résistance de la couche est faible, des fissures peuvent se développer dans l'oxyde, préférentiellement au niveau des joints de phase A/B.

Dans le cas d'un processus régi par une diffusion anionique, l'oxyde se forme à l'interface oxyde/alliage (figure I-11b). Si le rapport de Pilling-Bedworth est plus grand que 1 (le volume de l'oxyde formé étant donc plus important que celui du métal ayant été consommé), des contraintes normales à la surface se développent et repoussent la couche d'oxyde vers l'extérieur. Si l'adhésion BO/A est faible, la couche d'oxyde se décolle et laisse un vide. Ce processus peut se répéter et conduit à la formation d'une ligne de pore au-dessus du métal A (figure I-11c). Au contraire, si l'adhésion BO/A est bonne et la couche BO résistante, le métal A est le siège de contraintes de traction normales à l'interface A/BO et de contraintes de compression parallèlement à la surface du métal (figure I-11d) qui peuvent aller jusqu'à rompre le métal A et laisser dans certains cas un pore (figure I-11e).

I.4.2. - LES DEUX METAUX S'OXYDENT.

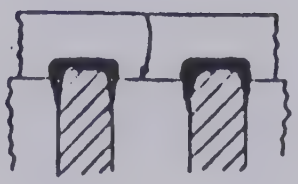
Considérons que l'oxyde AO est plus stable que l'oxyde BO (P_{diss} AO < P_{diss} BO) et que l'oxyde BO se développe plus rapidement que l'oxyde AO.

Supposons le processus régi par la diffusion cationique. L'oxyde AO se forme sur A et l'oxyde BO sur B (figure I-12a). L'oxyde BO recouvre ensuite entièrement l'échantillon. L'oxyde AO peut croître latéralement jusqu'à former une sous-couche complète (figure I-12b) ou bien rester localisé au-dessus du métal A (figure I-12c). Dans ce dernier cas, l'oxyde AO empêche l'oxyde BO de suivre le retrait du métal B. Si l'adhésion B/BO est faible, l'oxyde AO provoque la séparation de la couche BO et du métal B (figure -12d).

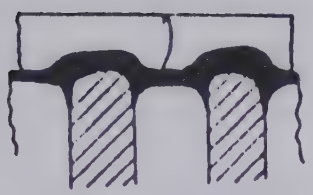


I.12.a

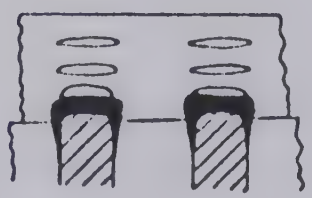
I.13.b



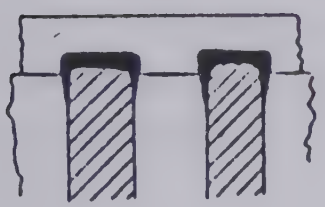
I.13.b



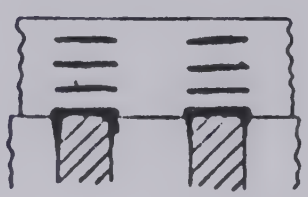
I.12.b



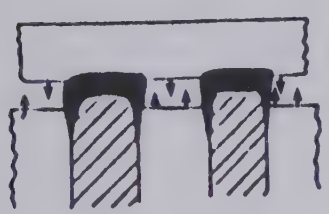
I.13.c



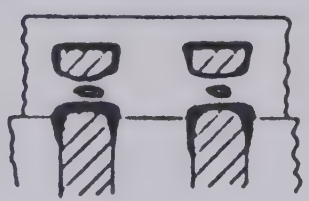
I.12.c



I.13.d



I.12.d



I.13.e

Cas où les deux métaux s'oxydent.

Fig. I.12. - Diffusion cationique. Fig. I.13.-Diffusion anionique.

d'après Stringer (52).

Dans le cas d'un processus régi par une diffusion anionique, comme précédemment, l'oxyde AO se forme sur A et l'oxyde BO sur B (figure I-13a) puis l'oxyde BO recouvre totalement l'alliage. L'oxyde AO peut rester localisé au-dessus du métal A (figure I-13b) et si l'adhésion AO/BO est plus faible, on peut avoir formation de pores (figure I-13c). Si l'adhésion AO/BO est plus forte que celle entre A et AO, on a formation d'ilôts d'oxyde AO dans la couche externe BO (figure I-13d). Enfin, si les adhésions AO/BO et AO/A sont fortes, le métal A peut se fragmenter et former des ilôts qui pourront s'oxyder dans la couche BO (figure I-13e).

I.4.3. - EXEMPLES.

Les travaux relatifs à l'oxydation des matériaux polyphasés fibreux ou lamellaires sont encore peu nombreux [53]. Dans le cas des alliages renforcés par des fibres de carbure TaC et NbC, l'oxydation préférentielle des fibres de carbure joue un rôle prépondérant aux températures inférieures à 850°C [54 - 57]. Cet effet paraît moins important aux températures plus élevées. Ainsi, Bibring et Coll. [58] ont étudié l'oxydation de divers alliages Co-Cr-Ni-Al renforcés par des fibres de TaC ou NbC à 1.000°C et montre, qu'en condition isotherme, la vitesse d'oxydation de l'alliage Co-20Cr-10Ni-13 TaC était très faible et pouvait être encore ralentie par une addition de 1 % d'Al. On notera que cette étude semble indiquer que les matériaux renforcés par des fibres de NbC semblent s'oxyder plus rapidement que les matériaux équivalents renforcés par des fibres de TaC.

Les études relatives à l'oxydation à 1.000°C d'un eutectique orienté γ-γ' - Cr_3C_2 [59, 60] ont mis en évidence le rôle de l'orientation des fibres sur la stabilité mécanique des couches d'Al_2O_3 qui se développe lors des premiers stades

de l'oxydation. Il apparaît également que les fibres de carbure de chrome jouent un rôle important vis à vis des processus d'oxydation interne du fait de l'oxydation préférentielle de ces fibres.

I.5. - CORROSION DES ALLIAGES BIPHASES.

Les études de corrosion portant sur des alliages biphasés orientés sont en nombre très limitées [53] et généralement de caractère très technologique.

Il est vraisemblable que comme dans le cas de l'oxydation, l'attaque préférentielle des phases de renforcement, généralement moins résistantes que la matrice, conduit d'une part, à une attaque interne importante, d'autre part, modifie la nature et la structure des couches continues susceptibles de se former. Par ailleurs, il est clair qu'une bonne compréhension des processus de corrosion doit tenir compte du rôle éventuel des interphases comme court-circuit de corrosion. Ce rôle est noté dans la majorité des études d'oxydation et de corrosion mais, à notre connaissance, aucune étude de diffusion interfaciale n'a été encore menée sur ces matériaux.

°°°

C H A P I T R E -II-

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.

-

Ce chapitre présente les matériaux étudiés et les techniques expérimentales mises en oeuvre dans l'étude de leur comportement en oxydation et corrosion.

II.1. - MATERIAUX.

Les matériaux étudiés sont l'alliage γ/γ' - NbC CoTaC 744 développé par l'O.N.E.R.A. et un alliage dont la composition est identique à celle de la matrice γ/γ' du CoTaC 744. Cet alliage sera par la suite dénommé "matrice" ou "alliage matrice". Ces deux matériaux ont été élaborés par l'O.N.E.R.A., ils ont été ensuite solidifiés unidirectionnellement sous forme de barreau d'environ 100 mm de longueur. Dans le cas du CoTaC 744, la section des barreaux est un parallélogramme d'environ 7 cm^2 de surface ; les barreaux d'alliage matrice sont cylindriques, leur diamètre est de 12 mm.

La composition du CoTaC 744 est donnée dans le Tableau II.1. A l'exception des éléments Nb et C, la composition de l'alliage matrice est exactement semblable à celle du CoTaC 744, elle est également reportée sur le tableau II.1.

Tableau II.1: La composition du CoTaC 744 et l'alliage matrice (% en poids).

Elément / Alliage	Ni	Co	W	Cr	Al	Mo	Nb	C
CoTaC 744	63,74	10,00	10,00	4,00	6,00	2,00	3,80	0,46
Matrice	66,50	10,30	9,80	4,00	6,50	2,00	0,90	-

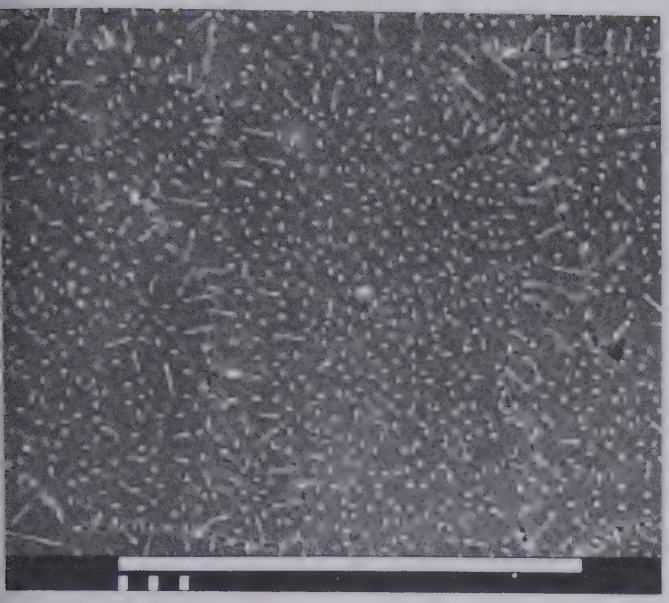
.../...

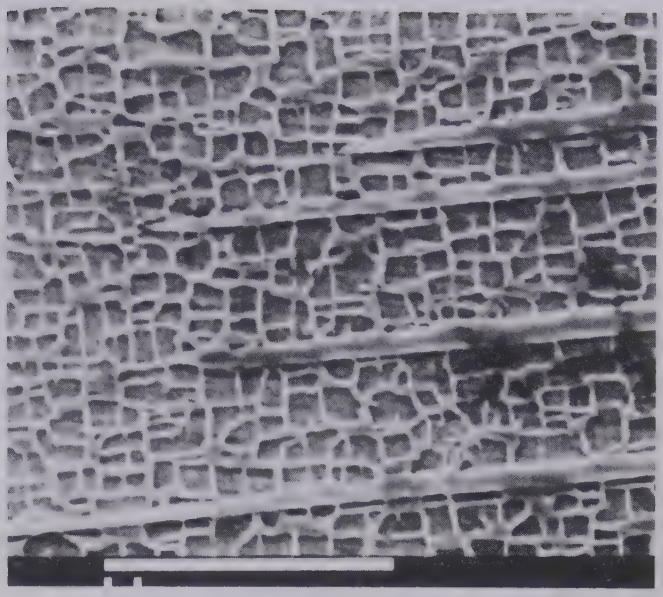
II.1.1. - MICROSTRUCTURE DU CoTaC 744

La microstructure du CoTaC 744 dans les sens travers et longitudinaux, est illustrée par les figures II.1 a-c. Cet alliage est polycristallin, les grains colonnaires sont allongés parallèlement à la direction de croissance <100> . Dans la section transversale, la taille moyenne des grains est d'environ 0,1 mm, dans le sens longitudinal, la dimension des grains est beaucoup plus importante et supérieure à 1 mm. Au sein des grains, la répartition des fibres est relativement irrégulière, la distance interfibre varie entre 2 et 10 µm, la valeur moyenne étant proche de 7,5 µm. Les fibres de NbC présentent généralement une section carrée d'environ 0,8 µm de côté. Cependant, les fibres présentent parfois, notamment dans les zones adjacentes aux joints de grain, une section rectangulaire avec une face beaucoup plus développée (Figure II.1 a). Par ailleurs, les fibres peuvent être considérées comme continues étant donné que leur longueur L est très supérieure à leur diamètre D, leur rapport de forme L/D étant généralement d'environ 10.000.

On remarque également que, en général, les joints de grain sont souvent décorés par des fibres dont l'espacement est inférieur à l'espacement moyen interfibre.

Enfin, la structure γ/γ' de la matrice noyant les fibres de NbC apparaît clairement sur les figures II.1 a-b. Ces figures montrent que les ilôts de phase γ' sont de taille importante et que le pourcentage de phase γ' est, comme dans la plupart des superalliages réfractaires de fonderie, relativement important.





(b)

Figure II.1. - Microstructure du CoTaC 744 :
(a) sens transversal (x 6000)
(b) sens longitudinal (x 3800)
(c) sens longitudinal (micrographie optique x 750).

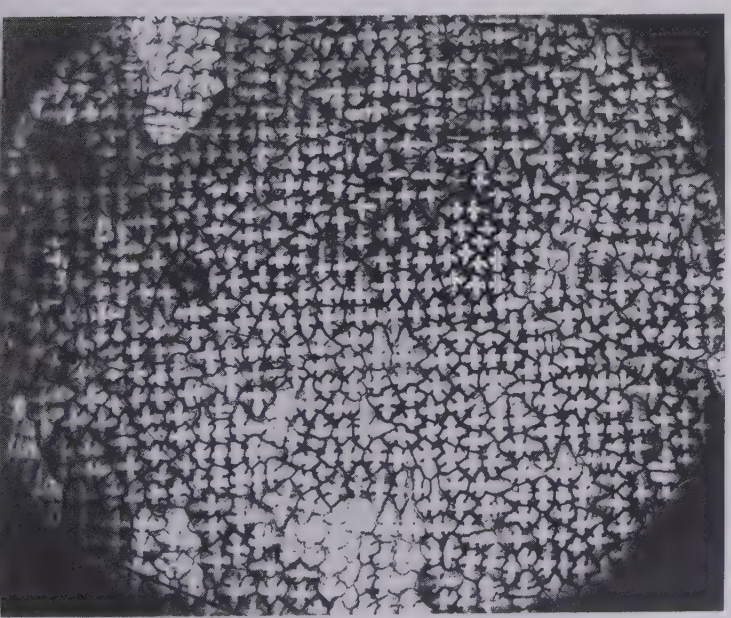


Figure II.2. - Examen micrographique de l'alliage matrice (x 12)

II.1.2. - MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE MATRICE.

L'alliage matrice possède également une microstructure γ/γ'. Cependant, l'aspect macrographique est sensiblement différent de celui du CoTaC 744 comme le montre la figure II.2. On observe en effet, une structure dendritique très marquée et régulière, l'espacement interdendritique étant d'environ 0,1 mm. La structure est également polycristalline mais, les joints de grain sont difficilement discernables car ils se confondent souvent avec les espaces interdendritiques.

La structure de l'alliage matrice est également colonnaire, les grains d'une longueur supérieure à 1 mm étant allongés parallèlement à la direction de solidification. L'orientation des dendrites par rapport à la direction de croissance n'a pas été déterminée ; cependant il est probable que cette direction de croissance est, compte-tenu de la forme des dendrites, du type <100>.

II.2. - METHODES EXPERIMENTALES.

II.2.1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les échantillons de CoTaC 744 sont des plaquettes parallélipipédiques de 2 x 10 x 200 mm^3 découpées dans les barreaux de CoTaC brut de solidification dirigée. Ces plaquettes sont découpées par électroérosion à fil de façon à ce que les faces principales soient exactement parallèles et parallèles ou perpendiculaires à la direction de croissance. Il y a donc deux types d'échantillons de CoTaC 744 selon l'orientation des faces principales par rapport à la direction de croissance :

- Les échantillons d'orientation transversale (T), pour lesquels les fibres de NbC sont perpendiculaires aux faces principales,

- Les échantillons d'orientation longitudinale (L), pour lesquels les fibres sont parallèles aux faces principales et à l'arête la plus grande.

Les échantillons d'alliage matrice se présentent sous forme de disque de 12 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Ces disques sont découpés perpendiculairement à l'axe des barreaux.

Tous les échantillons sont percés d'un trou de 2 mm de diamètre pour permettre leur suspension dans l'enceinte réactionnelle. Ils sont ensuite polis mécaniquement sous eau jusqu'au papier de grade 1.000 puis à la pate diamantée jusqu'à 2 µm de granulométrie. Après polissage, les échantillons sont dégressés au teepol, rincés à l'acétone et à l'alcool, puis séchés à l'air chaud.

La surface totale est ensuite calculée à partir des dimensions menées au 1/100 de mm près. La masse des échantillons est mesurée à $\pm$ 0,01 mg.

II.2.2. - REVETEMENTS SALINS.

L'étude de la corrosion du CoTaC 744 et de l'alliage matrice a été effectuée à l'aide d'échantillons préalablement revêtus d'un dépôt de Na_2SO_4. Ces dépôts sont obtenus par pulvérisation d'une solution contenant 80 g/litre de Na_2SO_4 anhydre. Avant la pulvérisation, les échantillons sont maintenus à une température comprise entre 120 et 150°C. Afin d'obtenir un dépôt aussi régulier et homogène que possible, une faible quantité d'agents tensioactifs (0,8 g/litre de dodecylsulfate de Na) est ajoutée à la solution de pulvérisation. L'addition de ce tensioactif modifie peu la composition finale du dépôt car le dodecylsulfate de Na se décompose dès 400°C, le terme de la décomposition étant le sulfate Na_2SO_4. La figure II.3. montre la surface d'un échantillon revêtu de sel, avant essai.

La masse de sel ainsi déposée est généralement comprise entre 1 et 2 $mg.cm^{-2}$; les valeurs exactes correspondant aux essais effectués sont reportées dans le Tableau II.2.

.../...

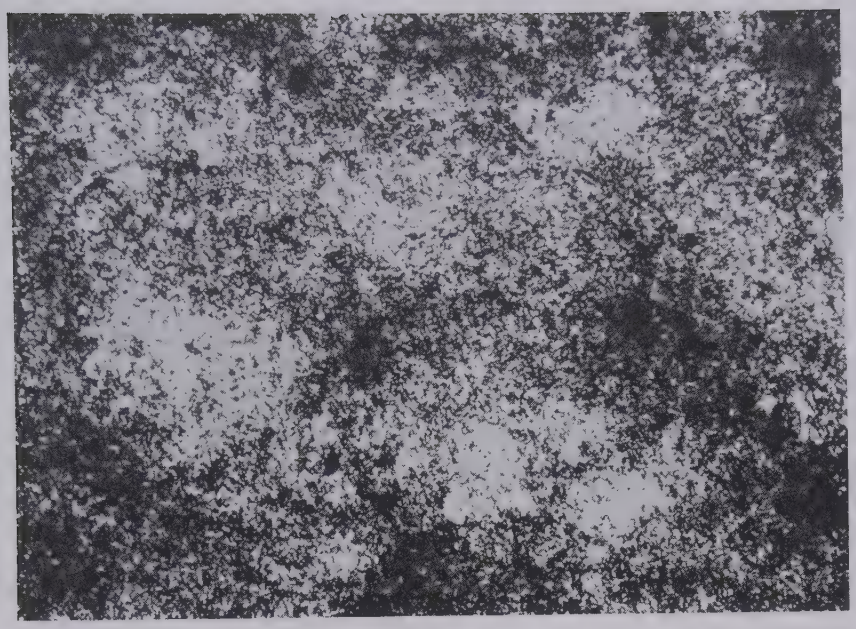


Figure II.3. - Surface d'un échantillon revêtu de sel avant essai (x 1200).

Tableau II.2 : Quantités moyennes de sel déposées/unité de surface.

Temps (h)	800°C			900°C		
	Matrice	CoTaC L	CoTaC T	Matrice	CoTaC L	CoTaC T
1	-	-	-	-	1,22	-
4	1,003	1,251	1,02	0,98	2,03	1,00
16	0,973	1,04	1,05	-	-	-
24	-	1,42	1,41	-	2,05	1,88
48	-	-	-	-	1,99	1,88
64	-	1,64	1,15	1,70	1,20	-
96	1,02	1,91	0,97	1,28	1,28	1,46
196	1,40	1,07	1,77	1,76	1,25	1,17

II.2.3. - CINETIQUE D'OXYDATION ET DE CORROSION.

L'oxydation des échantillons nus ou revêtus de sel a été étudiée à 800 et 900°C. La variation de poids $\Delta m/S$ des échantillons a été déterminée à partir des pesées effectuées avant et après essai :

$$\Delta m/S = (m_e - m_i) / S$$

où m_e est la masse après essai, m_i la masse initiale et S la surface des échantillons. Même dans le cas des essais de corrosion effectués sur les échantillons revêtus de sel, la masse initiale m_i considérée est la masse des échantillons nus. L'erreur sur les valeurs de $\Delta m/S$ a été déterminée à partir des erreurs moyennes sur les mesures de m_e, m_i et S ; cette erreur est généralement inférieure à 10 %.

La durée des essais d'oxydation et de corrosion s'échelonne entre 1 h et 200 h. Il convient de remarquer qu'afin d'éviter l'effet du cyclage thermique sur la stabilité mécanique de la couche d'oxyde, les échantillons ne sont utilisés que pour un seul essai.

Les essais sont effectués dans une enceinte en silice transparente placée au centre du tube laboratoire d'un four ADAMEL vertical. A l'extrêmité supérieure de l'enceinte, un bouchon rodé permet de suspendre l'échantillon par l'intermédiaire d'un fil de platine. Dans le cas des essais d'oxydation, l'enceinte est mise sous vide primaire puis remplie d'oxygène à une pression calculée pour atteindre la pression atmosphérique à la température d'essai. Les essais de corrosion sont effectués dans des enceintes semblables sous air à la pression atmosphérique.

La montée en température s'effectue rapidement en introduisant l'enceinte dans le four préalablement réglé à la température d'essai et régulé à $\pm$ 3°C près. Au niveau de l'échantillon la température se stabilise en moins de 10 minutes, en conséquence l'origine du temps considéré correspondant à l'introduction de l'enceinte dans le four.

II.2.4. - METHODES D'EXAMEN DES ECHANTILLONS.

Après les essais d'oxydation ou de corrosion, les échantillons ont été examinés et analysés à l'aide des techniques conventionnelles de la microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie d'émission X par sélection d'énergie, de la diffraction des rayons X et de la métallographie.

II.2.4.a - Microscopie électronique à balayage. Spectroscopie à sélection d'énergie.

L'aspect superficiel des échantillons après oxydation ou corrosion a été examiné de façon systématique pour l'ensemble des échantillons, à l'aide de la microscopie électronique à balayage (microscope JSM 25 de Jeol). Ces examens ont par ailleurs permis d'analyser les variations locales de composition des couches d'oxydation et de corrosion, à l'aide de la spectroscopie d'émission X par sélection d'énergie ; le terme commercial EDAX sera utilisé par la suite pour caractériser ces analyses.

II.2.4.b - Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier la nature des différents composés susceptibles de se former au cours de l'oxydation ou de la corrosion des deux alliages étudiés. Elle a, en outre, permis de suivre l'évolution en fonction de la température et de la durée d'oxydation, des phases ainsi formées.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus à l'aide d'un ensemble SIEMENS comprenant un générateur kristalloflex 4, un diffractomètre θ-2θ de type F et une baie de mesure.

Le rayonnement X est fourni par un tube à anticathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}$ = 1,5405 Å ; $\lambda K_{\alpha 2}$ = 1,5443, λ_m = 1,5418).

Les diagrammes de diffraction sont tracés directement après les traitements d'oxydation ou de corrosion, soit après de faibles abrasions successives des couches d'oxydation. En général, les pics dus à la diffraction par l'alliage sous-jacent restent visibles et peuvent être utilisés comme calibrage interne.

II.2.4.c - Examens métallographiques en coupe.

Les examens métallographiques en coupe ont été effectués de façon systématique sur l'ensemble des échantillons. Outre la caractérisation de la microstructure des couches d'oxydation ou de corrosion, ces examens ont permis d'une part, de déterminer, par l'analyse EDAX, la répartition des éléments dans ces couches, d'autre part, de définir les cinétiques de croissance de ces couches en fonction du temps. Dans ce cas, les mesures étaient effectuées sur le verre dépoli de la chambre projectrice du microscope REICHERT MeF_2 à un grandissement compris entre 300 et 1.200 selon la valeur des épaisseurs à mesurer. Le nombre minimal de mesures est de 20 par échantillon, la valeur retenue étant la moyenne arithmétique.

II.2.5. - ESSAIS COMPLEMENTAIRES.

Dans le cadre de ce travail, quelques essais et examens complémentaires ont été effectués. Il s'agit :

- d'essais d'oxydation avec marquage de platine,
- d'essais de corrosion à l'aide d'un dispositif de type DEAN,
- des examens effectués sur des éprouvettes préalablement corrodées dans le banc de corrosion Turboméca.

Les essais de marquage ont été effectués sur des échantillons revêtus électrolytiquement d'une fine couche poreuse de noir de platine. Le dépôt est obtenu par immersion de l'échantillon, relié à la cathode du dispositif dans une solution d'acide hexachloroplatinique (H_4PtCl_6) à 100 g/litre sous une densité de courant comprise entre 10 et 25 $mA.cm^{-2}$ pour 10 à 20 s.Les essais d'oxydation ont été effectués à 800 et 1.000°C pour des durées respectivement égales à 64 et

16 heures, sous courant d'oxygène (40 $cm^3 . min^{-1}$) à la pression atmosphérique.

Dans les essais de type DEAN, le dépôt de Na_2SO_4 est continu /61/. Un tube de silice contenant deux nacelles est placé dans un four horizontal présentant un gradient de température. Dans la zone la plus chaude est placée une nacelle d'alumine contenant le sulfate Na_2SO_4, l'échantillon est placé dans la seconde nacelle à environ 5 cm de la nacelle contenant le sel. La température des échantillons était de 800 et 900°C et le gradient de température entre les deux nacelles était de 150°C. La durée des essais a été de 16,64 et 96 h à 900°C et 16 h à 800°C.

Les éprouvettes fournies par TURBOMECA sont des éprouvettes cylindriques d'environ 6 mm de diamètre et 25 mm de long, les fibres de NbC étant parallèles à l'axe des éprouvettes. Les éprouvettes ont été corrodées à 800, 850 et 900°C en atmosphère de gaz de combustion, la teneur en soufre du fuel étant de 0,5 %. Les éprouvettes subissent en outre un cyclage thermique consistant en un refroidissement naturel des éprouvettes hors du four pendant 15 min après chaque heure de maintien dans le four. Le nombre total de cycles est de 150 à 800°C et 40 à 850 et 900°C.

°°°

C H A P I T R E -III-

OXYDATION DANS L'OXYGENE DU CoTaC 744 ET DE L'ALLIAGE MATRICE

-

Ce chapitre, consacré à l'étude de l'oxydation dans l'oxygène du CoTaC 744 et de l'alliage matrice, se divise en cinq parties au cours desquelles seront présentés les résultats et les observations relatives à :

- *L'étude cinétique gravimétrique,*
- *L'aspect superficiel des couches d'oxyde,*
- *La composition des couches d'oxyde,*
- *L'examen métallographique en coupe des couches d'oxydation,*
- *La cinétique de croissance des couches d'oxyde.*

III.1. - ETUDE CINETIQUE GRAVIMETRIQUE.

Les valeurs moyennes des gains de poids mesurés après essai à 800 et 900°C sont reportées, pour l'alliage matrice et les échantillons de CoTaC 744 prélevés dans les sens travers et longitudinal, dans le Tableau III.1 (*). Ces résultats montrent que les gains de poids varient, dans le cas du CoTaC 744, de façon très irrégulière lorsque la durée d'essai est supérieure à 16 heures. En revanche, dans le cas de l'alliage matrice, les variations sont plus régulières, le gain de poids croissant de façon continue en fonction du temps.

Ainsi, la figure III.1 montre, pour l'alliage matrice, la variation du gain de poids $\Delta m/S$, exprimé en $mg.cm^{-2}$, en fonction de la racine carrée du temps exprimé en heures. On constate que pour les deux températures étudiées, la cinétique de croissance peut être décrite à l'aide d'une loi parabolique du type :

$$\frac{\Delta m}{S} = \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_o + \sqrt{k_p t}$$

où $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_o$ est la valeur extrapolée du gain de poids à $t = 0$ et k_p la constante de vitesse parabolique exprimée en $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$. La valeur non nulle de $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_o$, indique que la cinétique est initialement très rapide puis se ralentit pour devenir ensuite parabolique.

(*) - L'erreur moyenne sur ces valeurs est généralement comprise, sans tenir compte d'un éventuel écaillage, entre 5 et 10 %.

Tableau III.1 : Valeurs moyennes des gains de poids mesurés après oxydation de l'alliage matrice et du CoTaC 744.

$\Delta m/S$ ($mg.cm^{-2}$) Temps(h)	800°C			900°C		
	Matrice	CoTaC L	CoTaC T	Matrice	CoTaC L	CoTaC T
1	-	0,204	0,28	0,68	-	-
4	0,86	0,84	0,62	1,19	1,02	1,28
16	1,32	1,64	1,47	1,96	1,54	2,36
24	-	0,43	1,74	-	-	-
64	2,38	1,12	2,13	3,14	1,55	-2,43
96	2,80	-10,10	-1,06	4,17	1,78	2,32
196	3,67	0,54	0,72	4,93	1,36	0,28

Il serait nécessaire de faire une étude thermogravimétrique plus fine pour mieux définir la cinétique des premiers stades d'oxydation. Cependant, cette étude n'entrait pas dans le cadre de notre travail qui visait plus à caractériser le comportement des alliages étudiés sur des durées d'essai plus importantes. Par ailleurs, d'autres études développées au Laboratoire [62, 63] ont montré que la méthode discontinue choisie pour nos essais, permettait de déterminer avec une bonne précision les constantes de vitesse parabolique lorsque la durée d'essai est grande par rapport au temps nécessaire à l'établissement de la cinétique parabolique. Il a également été montré que, dans ce cas, les valeurs les plus précises de kp étaient obtenues par linéarisation, à l'aide de la méthode des moindres carrés, dans le système ($\Delta m/S$, $\sqrt{t}$). Les valeurs numériques des constantes de vitesse paraboliques ainsi calculées sont reportées sur la figure III.1.

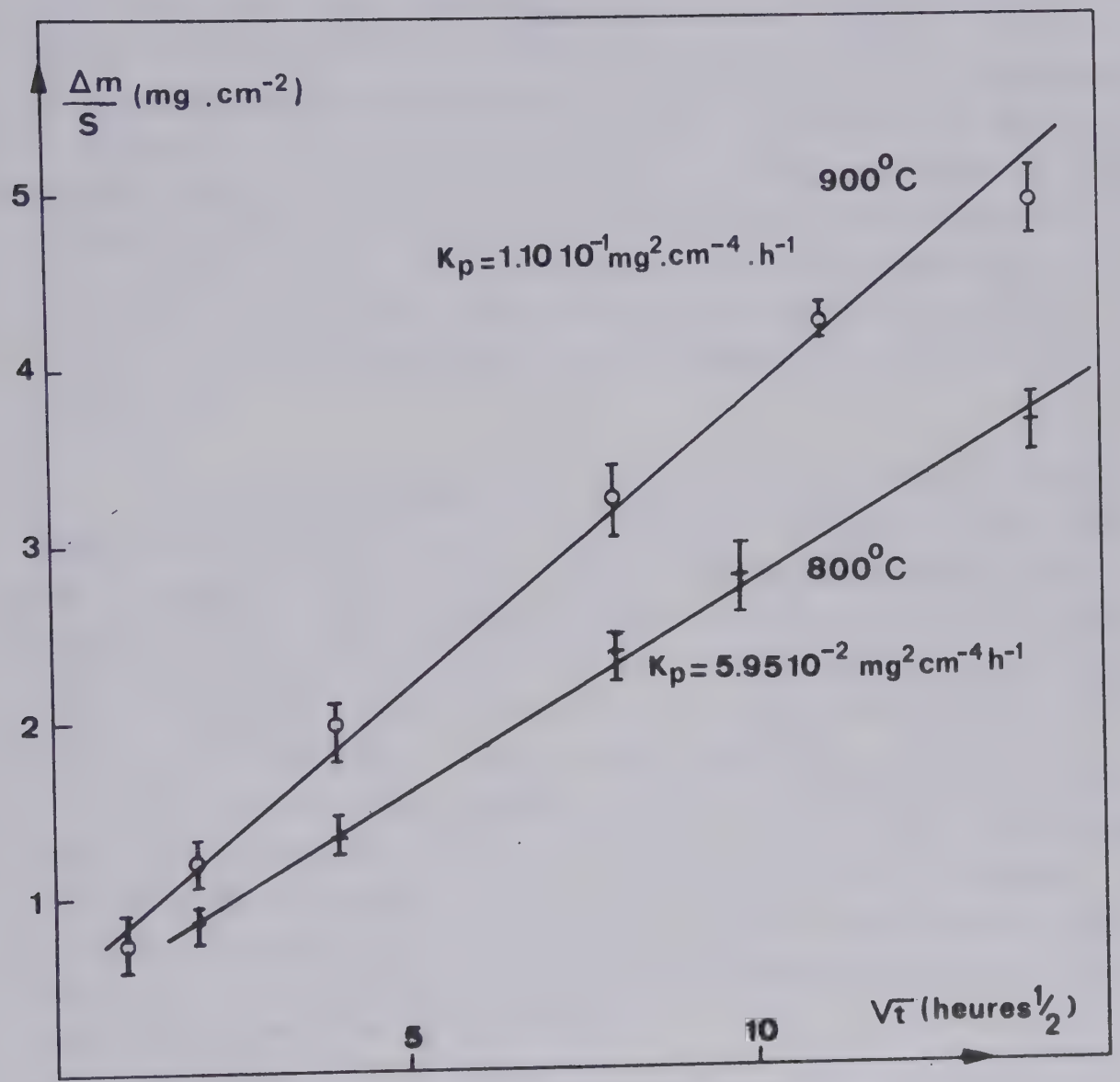


Figure III.1. - Variation de Δm/S en fonction de t.
Alliage matrice.

Les résultats obtenus à 800°C pour l'alliage matrice et les deux orientations du CoTaC 744 sont, pour les durées inférieures à 100 h, reportés sur la figure III.2. Il apparaît que pour les durées inférieures à 24 heures, la cinétique d'oxydation du CoTaC 744 est, pour les deux orientations, parabolique. Cependant, il semble que, contrairement au cas de l'alliage matrice, cette cinétique s'établit dès les premiers instants de l'oxydation. Compte tenu de la précision et de la reproductibilité des mesures effectuées sur les échantillons de CoTaC 744, il ne paraît pas possible de distinguer une influence nette de l'orientation sur les premiers stades de l'oxydation du CoTaC 744. Aussi, la constante de vitesse moyenne a été calculée à partir de l'ensemble des valeurs obtenues pour les deux orientations. Cette valeur, reportée sur la figure III.2, est très supérieure à celle obtenue sur l'alliage matrice.

Cette influence de l'orientation paraît plus nette pour les durées d'essai plus importantes, notamment vis à vis de la stabilité des couches d'oxyde. En effet, comme le montrera l'examen ultérieur des échantillons après essai, il est vraisemblable que les irrégularités de variation du gain de poids, observées dans le cas du CoTaC 744, peuvent être associées à un écaillage, plus ou moins important, des couches d'oxyde. Cet écaillage semble toujours apparaître plus rapidement pour l'orientation longitudinale. Par ailleurs, la présence systématique de grain d'oxyde sur les parois ou au fond du tube réactionnel permet de supposer que cet écaillage se produit en cours d'essai, il se produit également au cours du refroidissement des échantillons.

En revanche, dans le cas de l'alliage matrice, la variation régulière des gains de poids et l'aspect des échantillons après oxydation, montrent qu'aucun écaillage ne se produit au cours de l'oxydation ou du refroidissement des

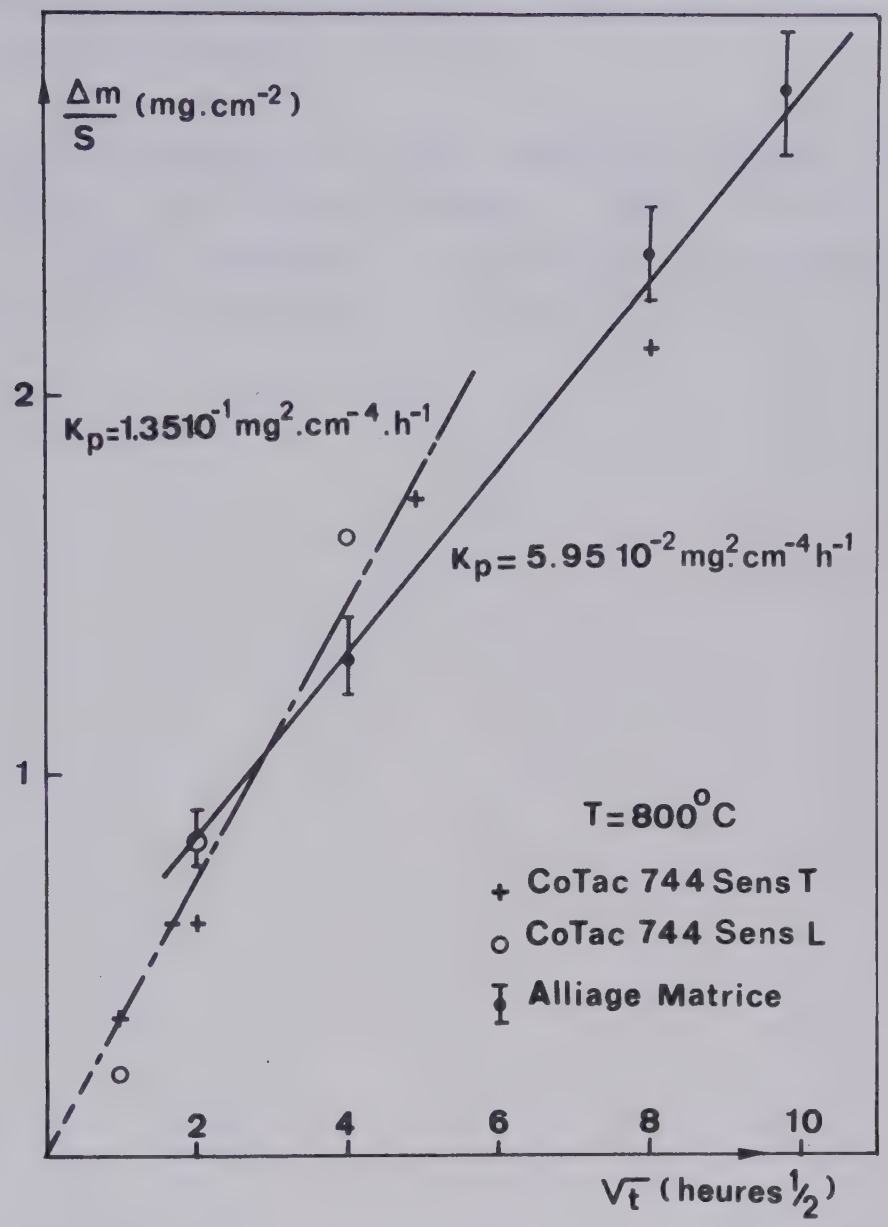


Figure III.2. - Variation de Δm/S en fonction de t à 800°C. Alliage matrice et CoTaC 744.

échantillons. Il semble donc, d'ores et déjà, que la présence des fibres de NbC soit la cause des différences observées et notamment d'une fragilité plus grande et d'une moins bonne adhésion des couches d'oxyde.

Des observations tout à fait semblables peuvent être effectuées à partir des résultats obtenus à 900°C. A cette température, la valeur moyenne de la constante de vitesse parabolique kp du CoTaC 744 est égale à 0,305 $mg^2.cm^{-4}.h^{-1}$.

—

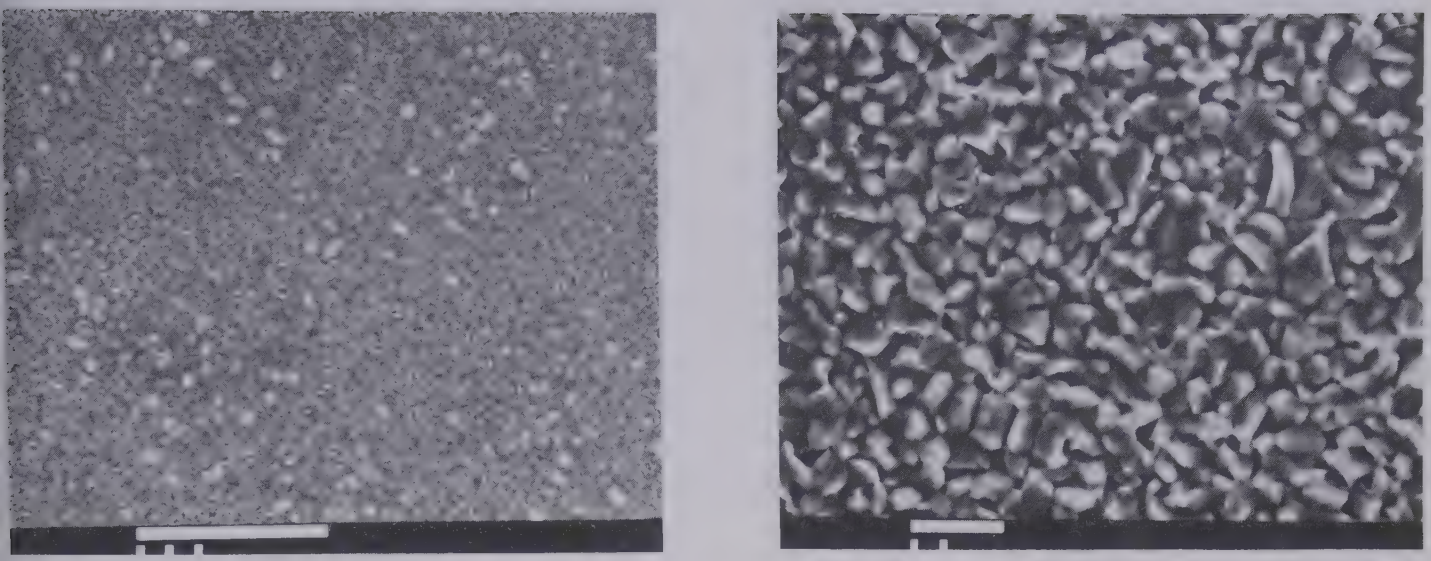
III.2. - ASPECT SUPERFICIEL DES COUCHES D'OXYDE.

III.2.1. - CAS DE L'ALLIAGE MATRICE.

Les échantillons d'alliage matrice présentent après oxydation, quelle que soit la durée et la température d'oxydation, un aspect uniforme ; aucune trace d'écaillage n'est observée lors de l'examen des échantillons.

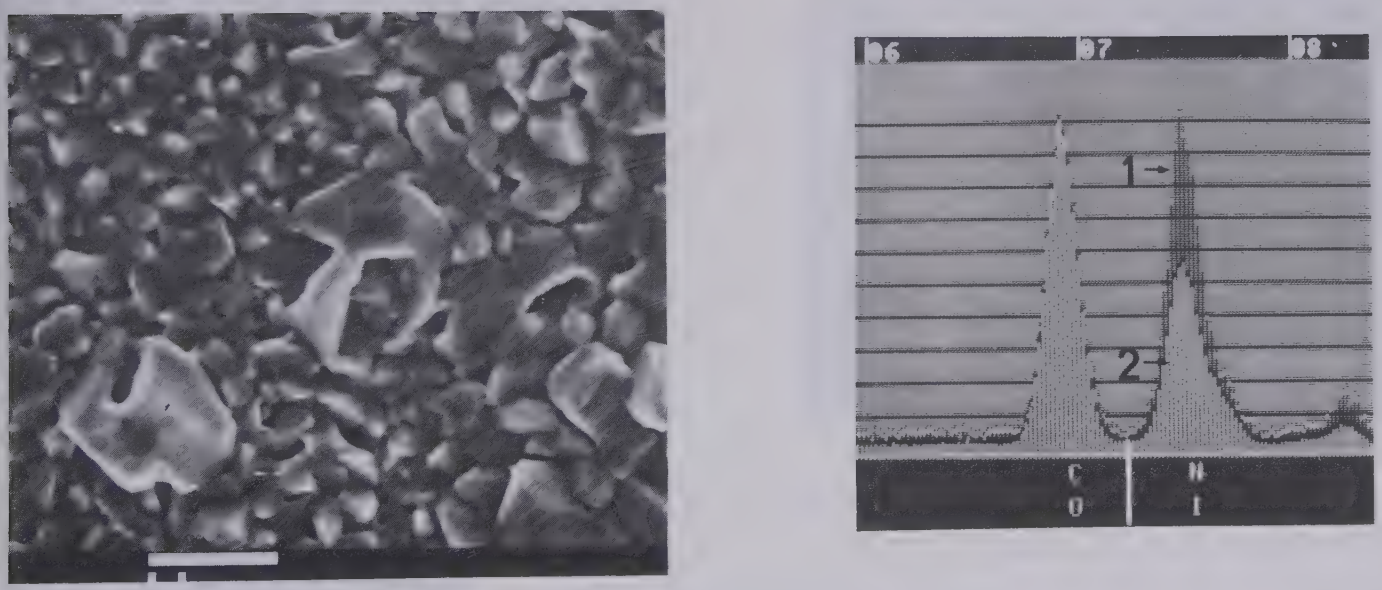
A 800°C, l'examen au MEB montre que l'aspect superficiel des couches d'oxyde est semblable à celui des couches formées sur le nickel pur ou faiblement allié (Figure III.3a-b); d'ailleurs, seuls les éléments Ni et Co sont détectés par microanalyse X. Cependant, aux grandissements peu élevés, on peut observer une hétérogénéïté relativement nette dans la taille des cristallites d'oxyde (Figure III.a), la répartition des cristallites les plus grossiers semble en outre être liée à la structure dendritique de l'alliage sous-jacent. La microanalyse X montre de plus qu'une variation des concentrations relatives en Ni et Co est associée à cette différence de taille des cristallites (Figure III.4. a-b).

A 900°C, les couches d'oxyde sont également régulières et ne présentent pas de traces d'écaillage. De plus, l'influence de la structure dendritique de l'alliage sous jacent apparaît de façon encore plus nette, comme le montre la figure III.5a relative à un échantillon oxydé durant 196 heures. A plus fort grandissement (Figure III.5.b), il apparaît que les cristallites d'oxyde sont de taille supérieure à ceux formés à 800°C (Figure III.3b) ; en outre, la couche d'oxyde paraît plus compacte. On observe également une décoration de quelques cristallites par des "piqûres" de forme géométrique.



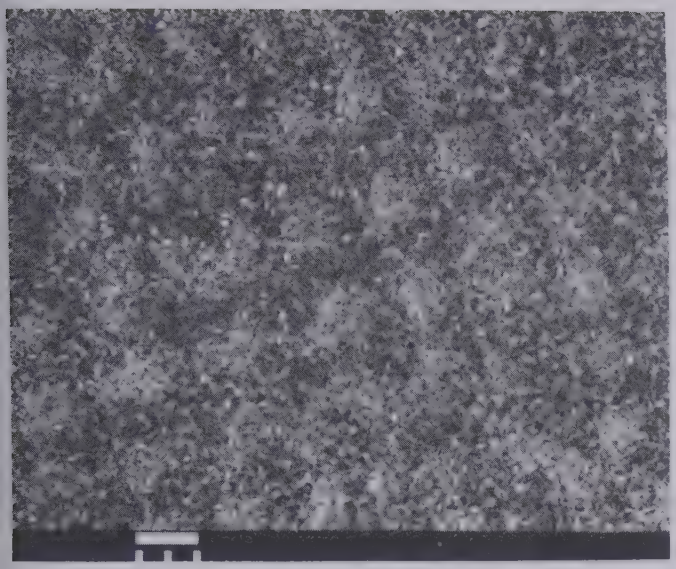
(a) (b)

Figure III.3. - Aspect superficiel de l'alliage matrice après oxydation à 800°C pendant :
(a) 96 heures (x 250)
(b) 196 heures (x 1200)

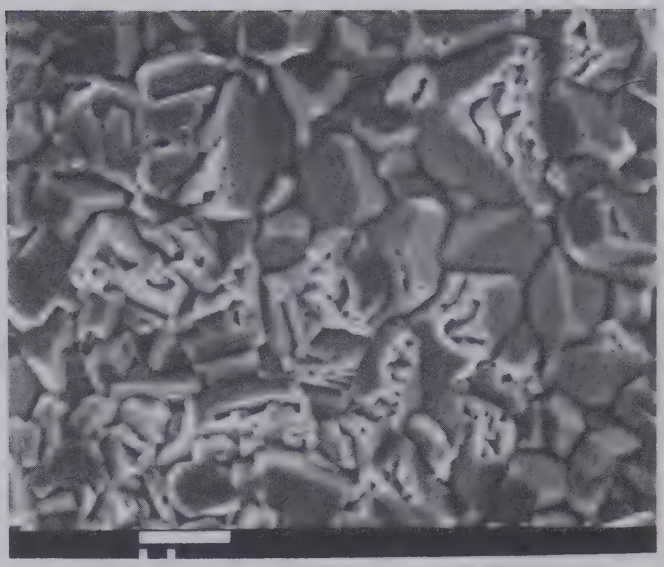


(a) (b)

Figure III.4. - Hétérogénéité de taille de grain et de concentration relative en Ni et Co.
(a) Aspect superficiel d'un échantillon oxydé à 800°C pendant 196 heures (x 1700)
(b) Spectre d'émission X associé :
- aux cristallites de faible dimension (1)
- aux cristallites de plus grande dimension (2)



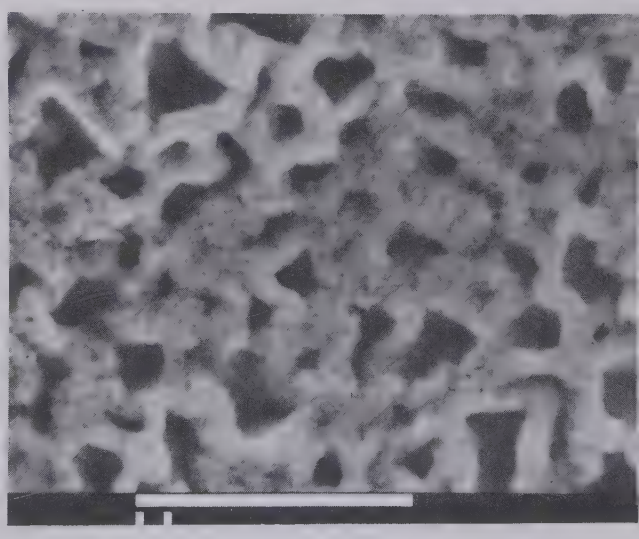
(a)



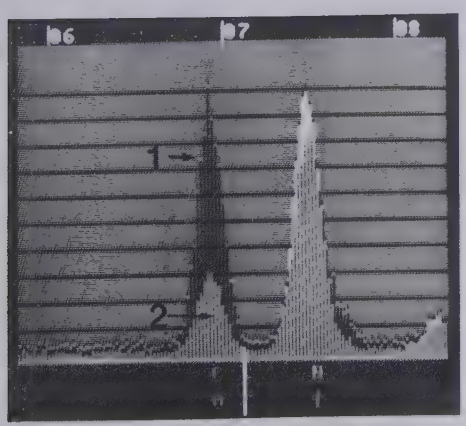
(b)

Figure III.5. - Aspect superficiel d'un échantillon oxydé à 900°C pendant 196 heures.
(a) à faible agrandissement (x 80)
(b) à plus fort agrandissement (x 1200)

(a)



(b)



(c)

Figure III.6. - Aspect superficiel différente de deux zones adjacentes d'un échantillon oxydé à 900°C pendant 24 heures :

(a) aspect géomètrique (x 3600)

(b) aspect convolué (x 3600)

(c) spectre d'émission X

(1) Figure III.6a

(2) Figure III.6b

Dans quelques cas, des morphologies différentes sont localement observées (Figure III.6 a-b), une variation des concentrations relatives en Ni et Co peut également être associée à ces différences de morphologie (Figure III.6c).

III.2.2. - CAS DU CoTaC 744 : SENS TRANSVERSAL ET LONGITUDINAL.

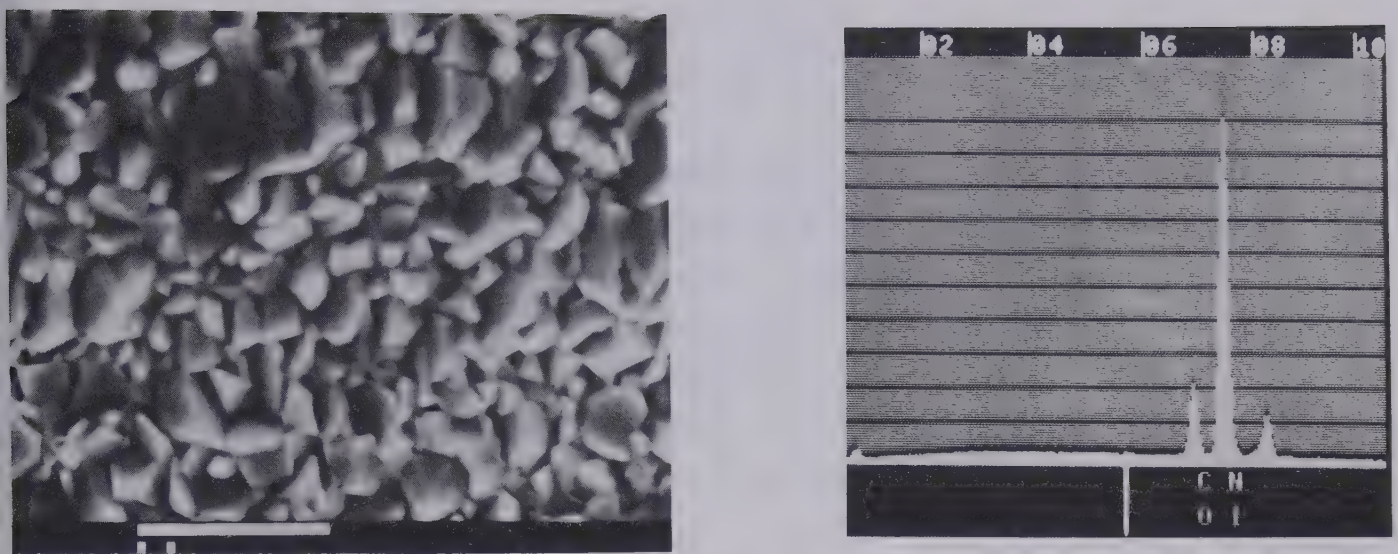
Les examens effectués sur les échantillons de CoTaC 744 montrent que globalement, en l'absence d'écaillage, les couches d'oxyde présentent, pour les deux orientations, des caractéristiques communes avec les couches formées sur l'alliage matrice :

- Elles sont formées de cristallites de forme géométrique bien définie (Figure III.7a).

- La microanalyse ne permet pas de mettre en évidence d'éléments autres que Ni et Co (Figure III.7b).

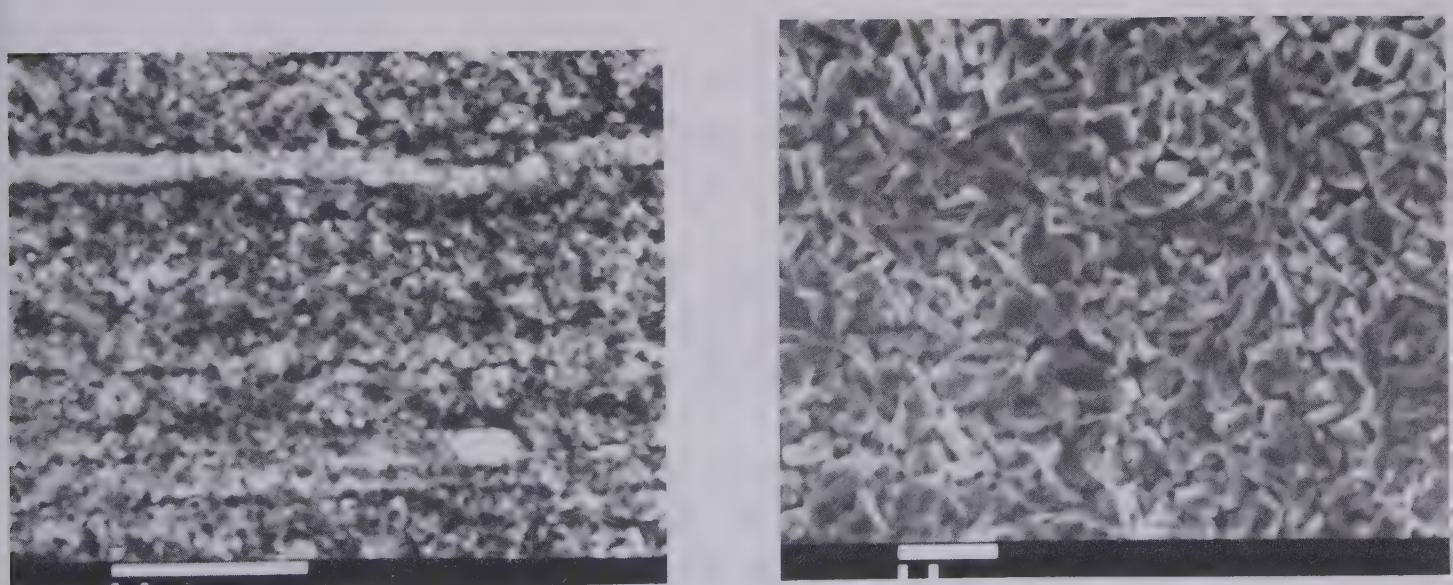
Cependant, quelques modifications et variations de l'aspect superficiel des couches d'oxyde, par rapport à ces caractéristiques générales, peuvent être observées selon l'orientation des échantillons et les conditions d'essai.

En premier, dans le cas de l'orientation longitudinale, on peut distinguer, pour les faibles durées d'oxydation, des surepaisseurs qui semblent correspondre à la couche d'oxyde formée par oxydation des fibres de NbC (Figure III.8a) ; cependant, la microanalyse X ne permet pas de mettre en évidence de différence de composition entre l'oxyde formé sur les fibres et celui formé sur les zones adjacentes. En outre, il apparaît parfois, lorsque la durée d'essai augmente des variations régulières de la taille des cristallites d'oxyde qui semblent



(a) (b)

Figure III.7. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal, oxydé à 900°C pendant 64 heures.
(a) aspect superficiel (x 2400)
(b) aspect d'émission X correspondant



(a) (b)

Figure III.8. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal
(a) oxydé à 800°C pendant 1 heure (x 2400)
(b) oxydé à 900°C pendant 96 heures (x 1200)

être effectivement associées à la présence des fibres dans l'alliage sous-jacent (Figure III.8b).

En revanche, dans le cas des échantillons d'orientation transversale, il n'a pas été possible de déceler une influence des fibres de NbC sur la morphologie des couches d'oxyde (Figure III.9). D'ailleurs, il apparaît que, contrairement au cas de l'alliage matrice, la microstructure de l'alliage sous-jacent ne paraît pas avoir, dans ce cas, d'influence sur l'aspect superficiel des couches d'oxyde formé.

Quelques variations de la morphologie des couches peuvent être notées. En effet, on observe parfois :

- des cristallites d'aspect moins géométrique, sans arêtes ou faces bien définies (Figure III.10a), cet aspect est observé sur des échantillons d'orientation transversale et longitudinale,

- des cristallites de formes géométriques dont les faces paraissent présentées des figures de croissance ou d'attaque thermique (Figure III.10b).

Cet aspect particulier a été seulement observé sur des échantillons oxydés à 800°C pour des durées supérieures à 64 heures, indépendamment de leur orientation.

Toutefois, la différence majeure observée, par rapport à l'alliage matrice, est la sensibilité à l'écaillage de ces couches. Dans les zones écaillées, dont la surface est généralement importante, notamment pour les durées d'essai les plus longues, l'aspect superficiel est très variable, comme le montrent les micrographies des figures III.11a.

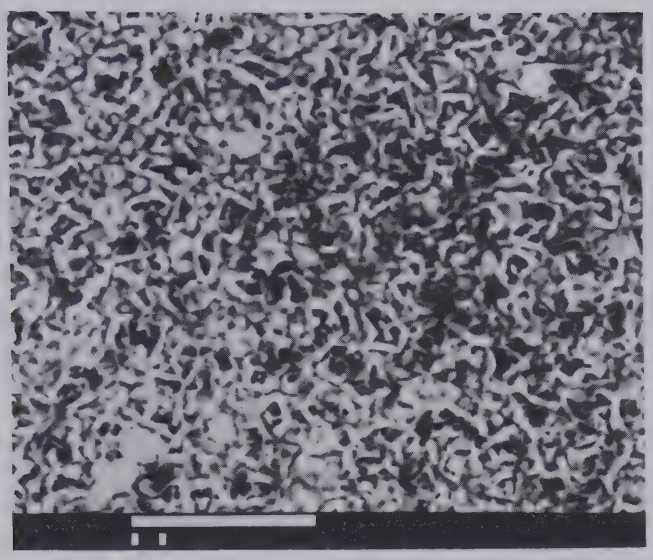
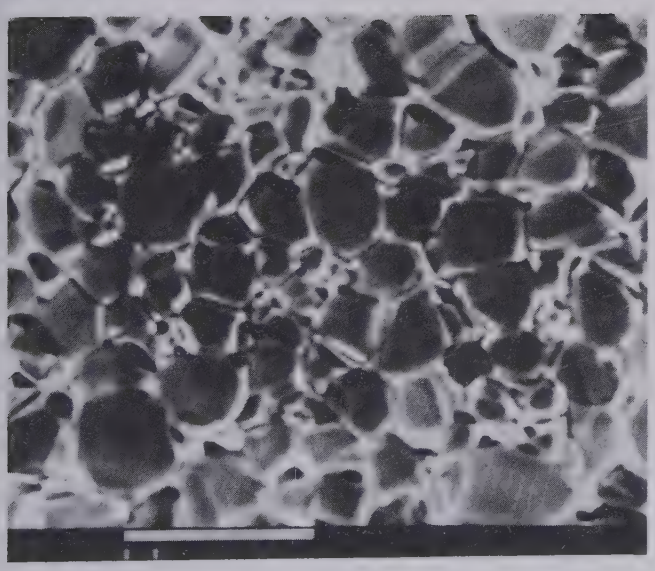


Figure III.9. - Echantillon de CoTaC 744, sens transversal, oxydé à 800°C pendant 1 heure (x 2400).



(a)

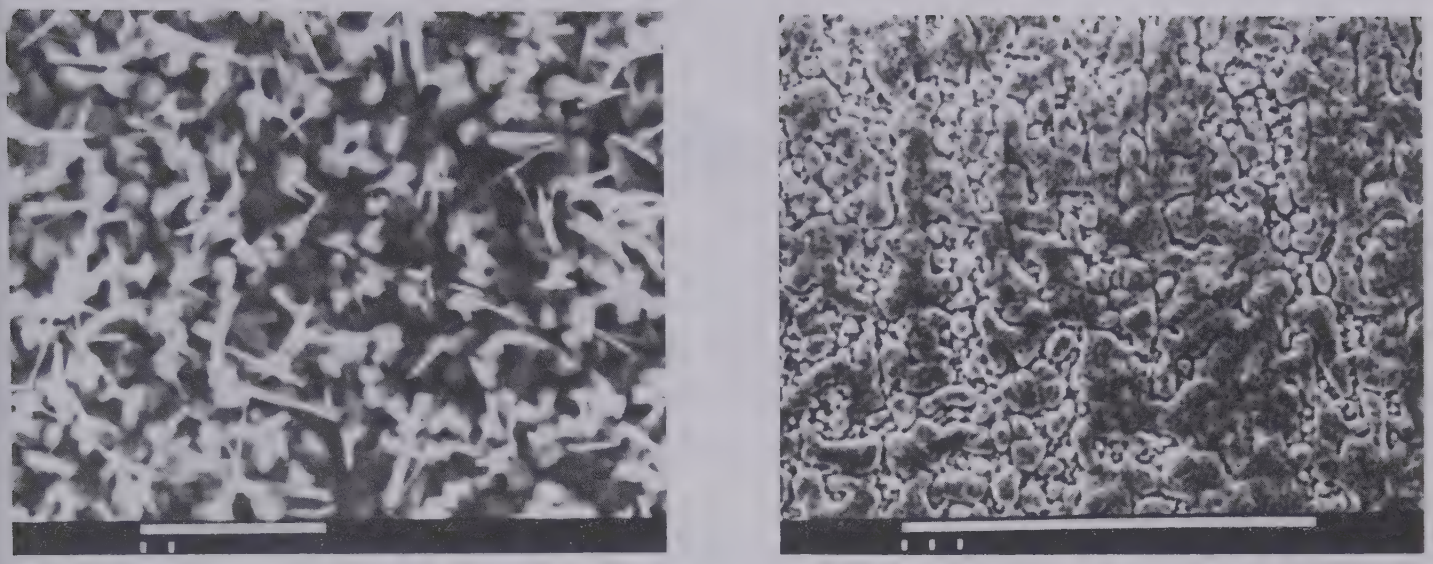
(b)

Figure III.10. - Différents aspects superficiels des couches d'oxyde formées sur des échantillons CoTaC 744 :

(a) oxydé à 900°C pendant 16 heures, sens transversal (x 2400)

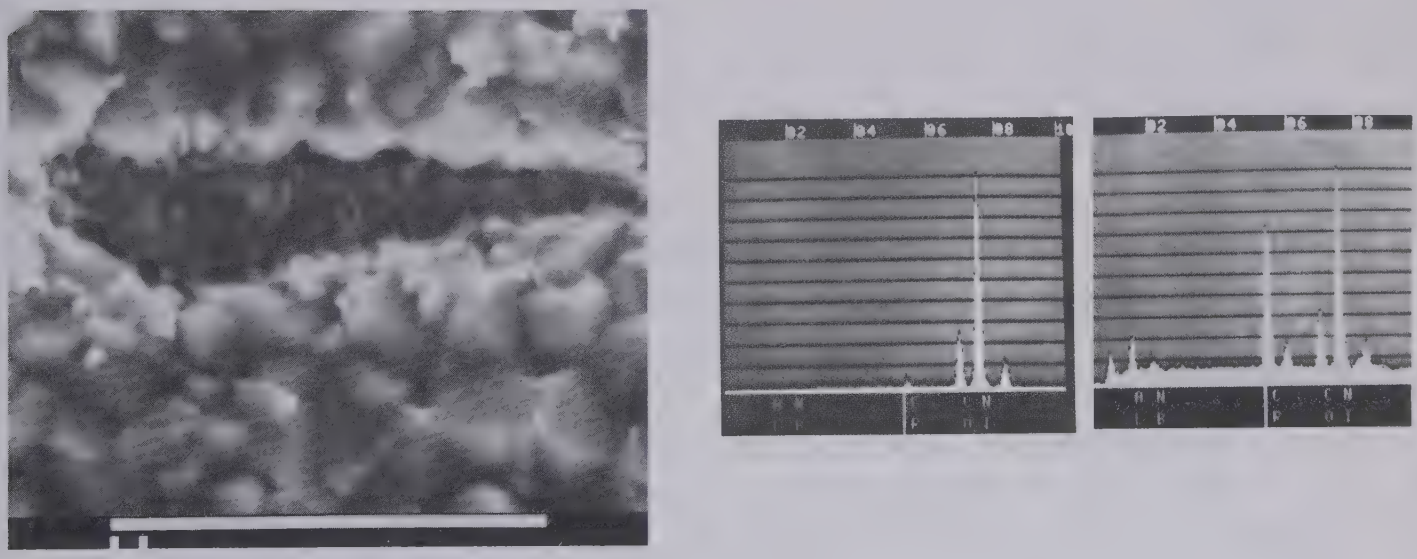
(b) oxydé à 800°C pendant 196 heures, sens transversal (x 2400)

La microanalyse X permet dans ce cas de mettre en évidence la présence des éléments Al, Nb et d'une forte proportion de Cr, comme le montrent les figures III.12 a-c. Ces examens montrent d'ores et déjà que les couches d'oxyde doivent comprendre une couche externe riche en Ni et Co et une couche interne contenant vraisemblablement des oxydes simples ou complexes formés à partir des autres éléments présents dans les alliages étudiés.



(a) (b)

Figure III.11. - Aspect superficiel des zones écaillées :
(a) échantillon de sens transversal oxydé à 800°C pendant 96 heures (x 2400).
(b) échantillon de sens longitudinal oxydé à 800°C pendant 96 heures (x 5500).



(a) (b) (c)

Figure III.12. - Echantillon oxydé à 900°C pendant 64 heures, sens longitudinal :
(a) aspect superficiel, écaillage de faible étendue (x 5700)
(b) spectre d'émission X de la zone non écaillée.
(c) spectre d'émission X de la zone écaillée.

III.3. - COMPOSITION DES COUCHES D'OXYDE.

La remarque précédente est confirmée par l'étude par diffraction des rayons X des couches d'oxyde et l'évolution des diagrammes de diffraction tracés après des abrasions successives et progressives des couches d'oxyde.

En effet, la présence systématique d'une couche externe d'un oxyde $Ni_{1-x}\ Co_x\ O$ a été détectée sur l'ensemble des échantillons d'alliage matrice et de CoTaC 744. On note une légère variation angulaire, en fonction de la profondeur d'abrasion, des pics de diffraction correspondant à cette solution solide, cette variation semble indiquer que la concentration en Co est plus élevée dans les parties les plus externes des couches.

Les pics de diffraction qui ne proviennent ni de la couche externe, ni de l'alliage sous-jacent à la couche sont généralement difficiles à attribuer. En dépit d'une recherche aussi exhaustive que possible sur l'ensemble des oxydes simples ou complexes susceptibles de se former compte-tenu de la composition des matériaux étudiés, il n'a pas toujours été possible de définir, sans ambiguité, la nature des composés présents dans la couche d'oxyde interne.

A 800°C, pour tous les matériaux et les durées d'oxydation inférieures à 16 heures, la formation du spinelle (Ni, Co) Al_2O_4 a été mise en évidence sans ambiguité. A 900°C, la formation de ce composé ne semble pas se produire, un seul pic de diffraction, proche d'un pic de l'alumine, apparaît pour une durée d'oxydation de 1 heure.

En ce qui concerne l'alliage matrice, pour les durées d'oxydation plus importantes, seule la formation de l'alumine Al_2O_3 et du spinelle (Ni, Co)Cr_2O_4 est observé sans ambiguité; en outre, quelques pics de diffraction semblent pouvoir être attribués à un oxyde complexe du type (Ni, Co) (W, Mo) O_4.

Dans le cas du CoTaC 744, aucune différence nette ne peut être mise en évidence en fonction de l'orientation. Les oxydes dont la présence semble bien assurée sont Al_2O_3, (Ni, Co) Cr_2O_4, (Ni, Co) (Mo, W)O_4 et Cr Nb O_4. Il n'a pas été possible de s'assurer, sans ambiguité, de la formation de l'oxyde Nb_2O_5 ; de plus quelques pics de diffraction n'ont pas pu être attribués. Cela n'est pas surprenant, compte tenu de la variété des oxydes complexes qui peuvent se former à partir des oxydes Nb_2O_5 et WO_3 notamment.

Toutefois, compte tenu de la faible sensibilité de la diffraction des rayons X, quelques analyses par spectrométrie d'électrons Auger ont été effectuées afin de s'assurer que les couches externes de solution solide (Ni, Co) O ne contenaient pas d'autres éléments métalliques. La figure III.13 montre le spectre obtenu sur un échantillon de CoTaC 744 d'orientation transversale, oxydé à 900°C pendant 24 heures, après un décapage ionique de 60 minutes. On observe seulement la présence de pics attribuables aux éléments Ni, Co et Oxygène. Le pic du carbone n'est pas significatif de la présence de cet élément, du fait d'une contamination toujours possible par cet élément très aisément détectable. En revanche, quelle que soit la durée de décapage, on observe toujours, dans le cas des échantillons de CoTaC 744, deux petits pics très faiblement marqués qui pourraient être attribués à la présence d'une faible quantité de Nb. Toutefois, il conviendrait de vérifier la présence de cet élément par la mise en oeuvre de méthodes d'analyse superficielle plus sensibles telles que la spectroscopie

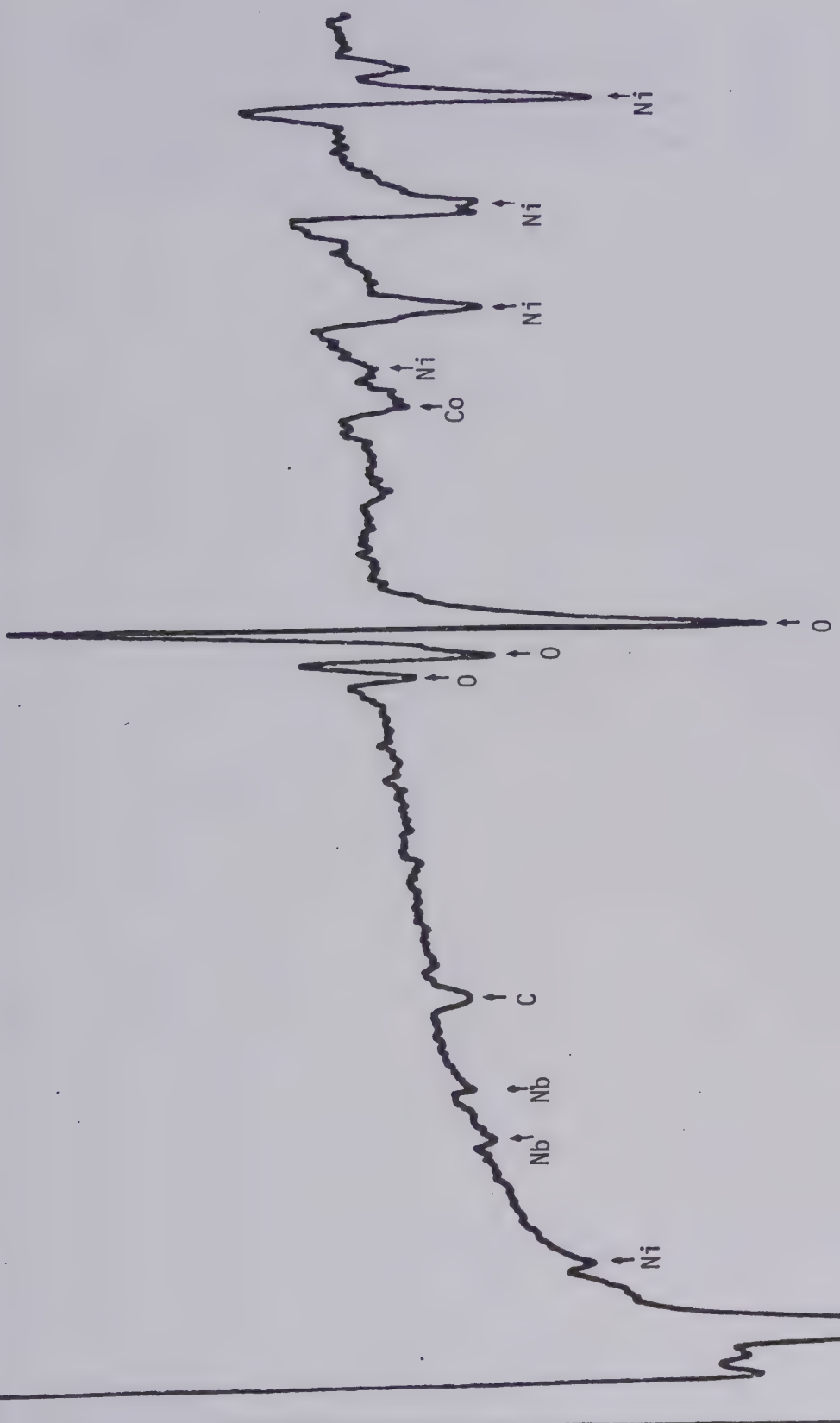


Fig. III.13. - Spectre d'électrons AUGER d'un échantillon de CoTaC, sens transversal, oxydé à 900°C pendant 24 h.
Durée de décapage 60 min.

d'émission ionique secondaire (SIMS) ou la spectroscopie à décharge luminescente. Enfin, on peut signaler qu'aucune évolution des spectres d'électrons Auger n'est observée lors du décapage ionique, dans la limite des durées de décapage qui n'excède pas une heure.

III.4. - ETUDE METALLOGRAPHIQUE EN COUPE.

Les examens métallographiques en coupe ont été effectués sur l'ensemble des échantillons oxydés d'une part afin de mieux caractériser la structure des couches d'oxydation, d'autre part, en vue de déterminer leur cinétique de croissance. Il convient de remarquer dès maintenant que ces examens ont confirmé l'existence d'une couche d'oxydation duplex formée dans tous les cas d'une couche d'oxyde externe à gros grains colonnaires orientés perpendiculairement à la surface initiale des échantillons et d'une couche d'oxyde interne dont la structure plus complexe évolue en fonction des conditions expérimentales : durée et température d'oxydation. Toutefois, dans de très nombreux cas, la fragilité de la couche externe a entraîné un écaillage important lors du découpage des échantillons et de leur préparation, pour les échantillons de CoTaC 744 et d'alliage matrice.

III.4.1. - ALLIAGE MATRICE.

Comme le montre la Figure III.14a les couches d'oxyde formées lors de l'oxydation à 800°C de l'alliage matrice sont régulière et formées de deux couches bien distinctes :

- Une couche externe d'épaisseur régulière, présentant une porosité prononcée dans les parties les plus externes,

- Une couche d'oxyde interne dont l'épaisseur est moins régulière et dont l'aspect évolue depuis l'interface couche interne-couche externe vers l'interface couche interne-alliage.

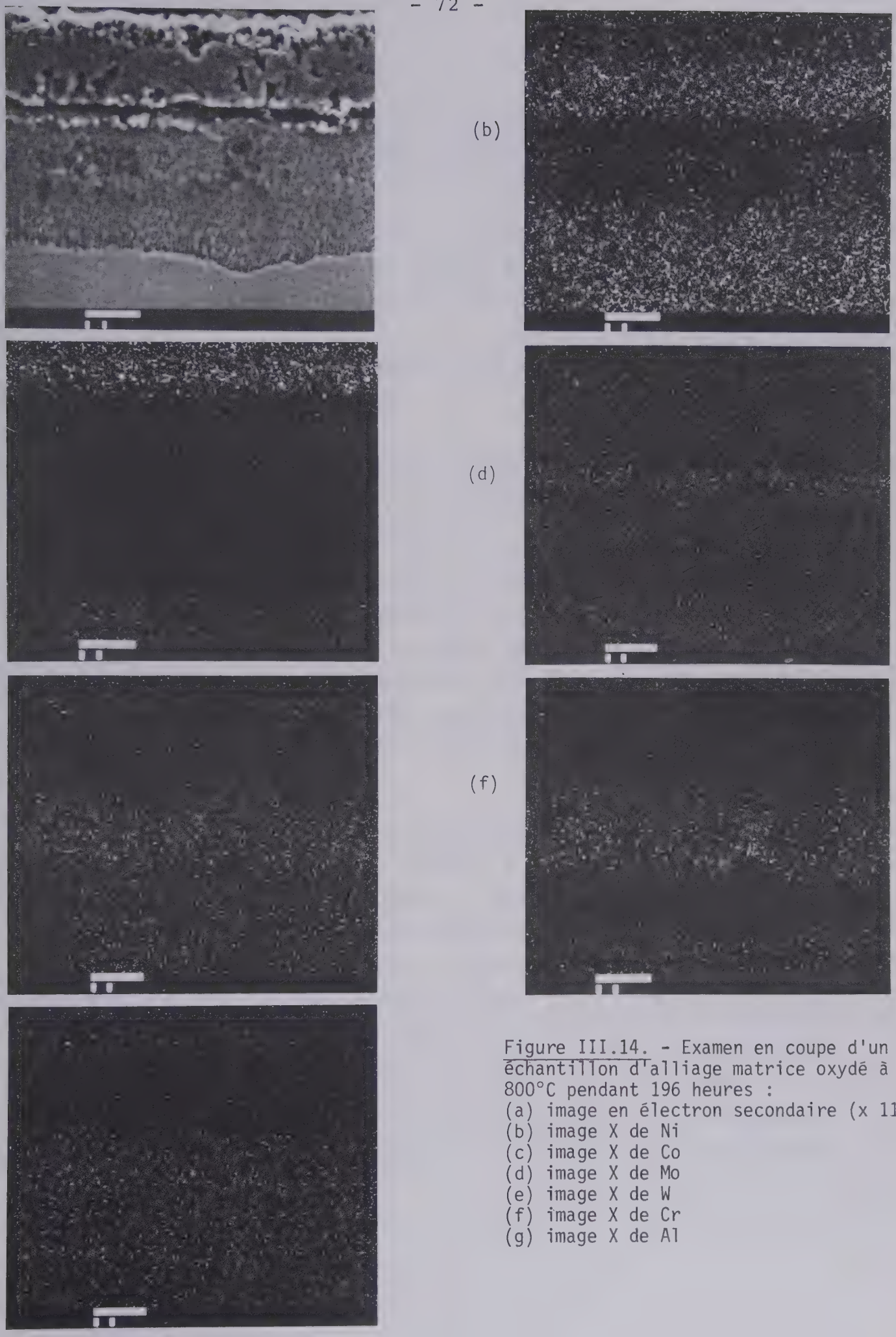


Figure III.14. - Examen en coupe d'un échantillon d'alliage matrice oxydé à 800°C pendant 196 heures :
(a) image en électron secondaire (x 1100)
(b) image X de Ni
(c) image X de Co
(d) image X de Mo
(e) image X de W
(f) image X de Cr
(g) image X de Al

L'étude de la répartition des éléments de l'alliage matrice au sein des couches d'oxyde (Figure III.14b-g) confirme les résultats précédents de diffraction des rayons X :

- La couche externe apparaît en effet riche en Ni et Co, la concentration en cobalt étant plus élevée vers l'interface oxyde-gaz (Figures III.14b-c).

- La couche interne apparaît au contraire, enrichie en Mo, W, Cr et Al.

Il apparaît que le molybdène est rassemblé en une couche de faible épaisseur, directement sous-jacente à l'interface couche externe-couche interne (Figure III.14d). Le chrome et le tungstène (Figures III.14e-f) sont également rassemblés près de l'interface couche externe-couche interne, dans une zone d'épaisseur plus importante que dans le cas du molybdène. L'aluminium paraît, pour sa part, réparti de façon plus homogène au sein de la couche interne (Figure III.14g). Il est donc probable que les fines aiguilles d'oxyde mises en évidence près de l'interface couche interne-alliage soient des aiguilles d'alumine (Figure III.15).

Les observations précédentes sont caractéristiques de l'ensemble des couches formées à 800°C pour les durées supérieures à 16 heures. Dans le cas des durées d'oxydation plus courtes, la couche interne présente un aspect légèrement différent. La structure de la couche interne paraît, en effet, dans ces cas là, reproduire la structure γ/γ' initiale du matériau, principalement dans les zones proches de l'interface couche externe-couche interne (Figure III.16). Il semble que, dans ce cas, une oxydation préférentielle de la phase γ' se produise, ce qui est en accord avec la formation du spinelle (Ni, Co) Al_2O_4 dont la présence a été décelée par diffraction des rayons X.

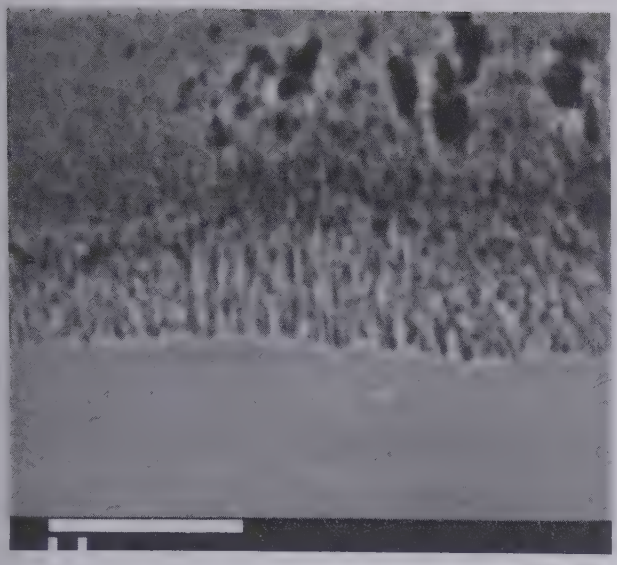


Figure III.15. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 800°C pendant 96 heures. Vue de l'interface couche interne/alliage (x 2400).

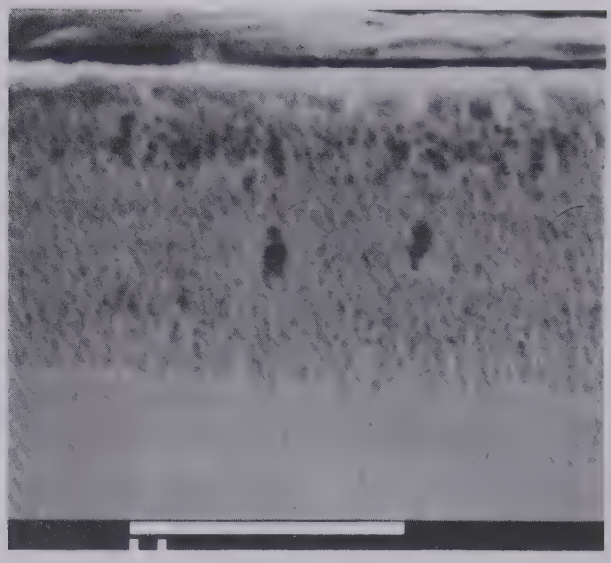


Figure III.16. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 800°C pendant 16 heures (x 3600)

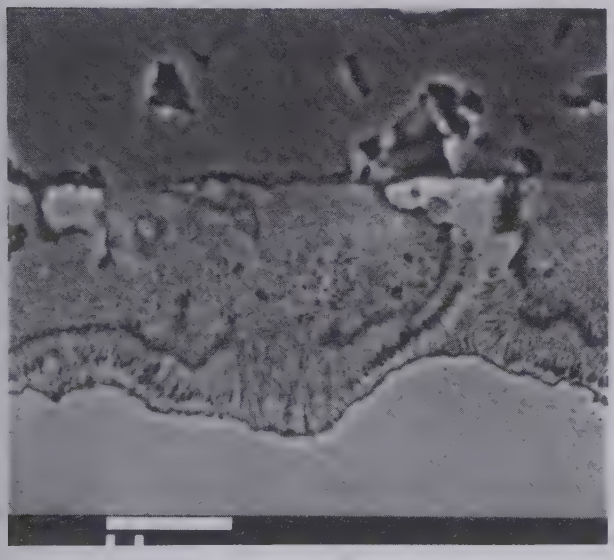


Figure III.17. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 800°C pendant 196 heures. Couche d'oxyde irrégulière (x 1600)

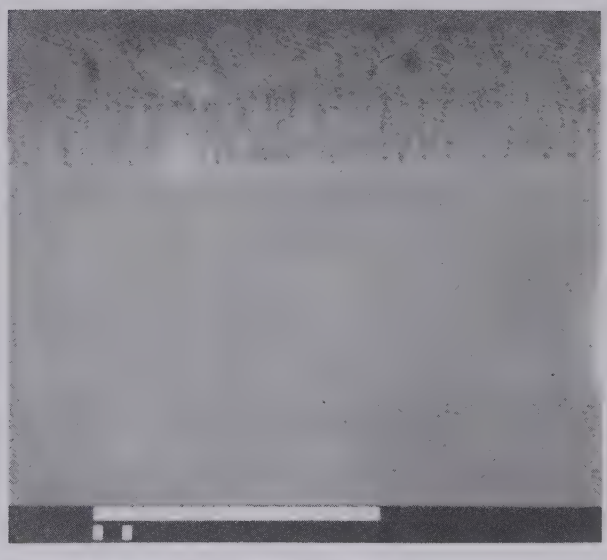
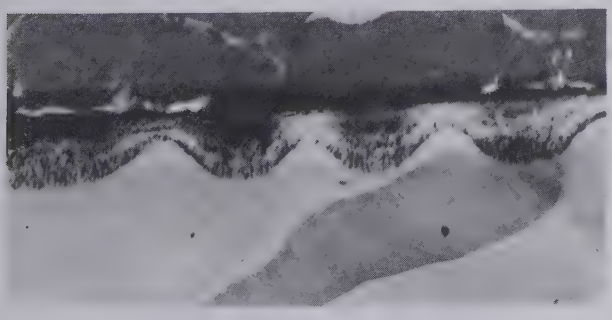
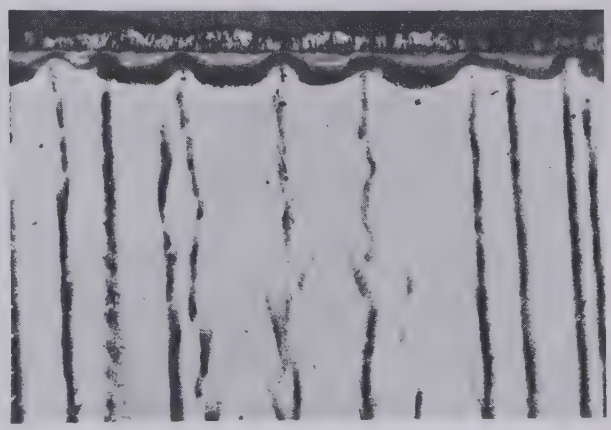


Figure III.18. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 900°C pendant 1 heure (x 3600)



(a) échantillon poli, non attaqué (x 240)



(b) après l'attaque (x 120)

Figure III.19 - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 900°C pendant 196 heures.

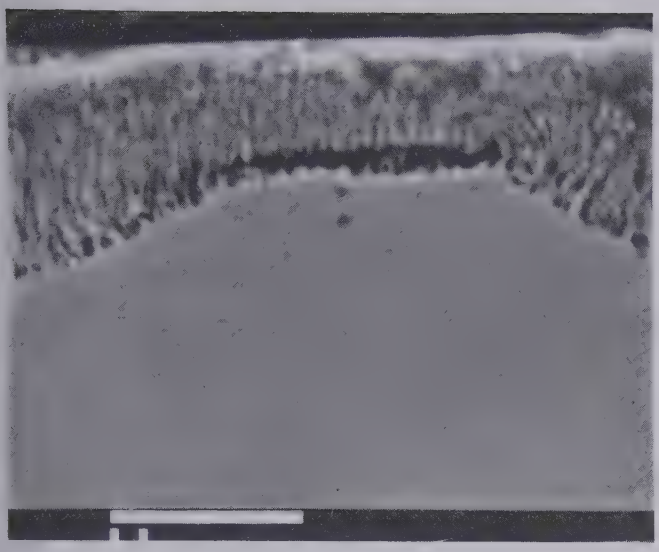
Enfin, on notera que dans tous les cas l'interface couche externe-couche interne paraît parfaitement rectiligne et semble correspondre à la surface initiale des échantillons (Figure III.14a). En revanche, pour une durée d'oxydation de 196 heures, quelques zones des échantillons sont caractérisées par une couche interne plus irrégulière (Figure III.17). Dans ce cas, le liseré sombre observé à l'interface avec l'alliage est toujours enrichi en Al.

A 900°C, les couches d'oxyde sont initialement très régulières comme le montre la Figure III.18 relative à un échantillon oxydé pendant 1 heure. On notera que la structure de cette zone d'oxydation interne est très différente de celle observée après oxydation à 800°C ; en particulier on ne distingue plus la structure initiale γ/γ' du matériau. Ceci confirme les résultats de diffraction des rayons X qui semblaient montrer que le composé (Ni, Co) Al_2O_4 ne se formait pas à 900°C.

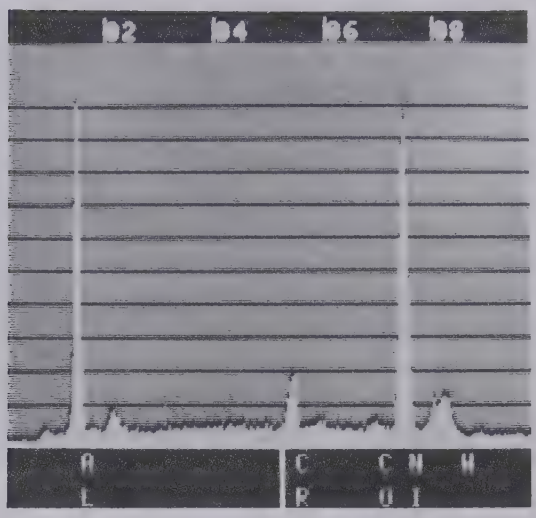
Lorsque la durée d'oxydation augmente, la couche d'oxydation interne devient beaucoup plus irrégulière. Cela est bien illustré par la micrographie de la figure III.19a montrant une variation quasi-périodique de l'épaisseur de cette zone d'oxydation interne. La Figure III.19b montre de plus que cette variation d'épaisseur semble associée à la structure dendritique du matériau.

Cette irrégularité est décelable dès une durée d'oxydation de 16 heures et paraît liée, comme le montrent les figures III.20a-b à une ségrégation d'aluminium favorisant la formation d'une couche quasi-continue d'alumine et d'une zone appauvrie en précipités γ'.

On peut de plus noter, sur la figure III.19b, une variation d'épaisseur de la couche externe, cette variation est de plus faible amplitude que celle de la couche interne. Elle peut également être notée sur les figures III.21a-b.

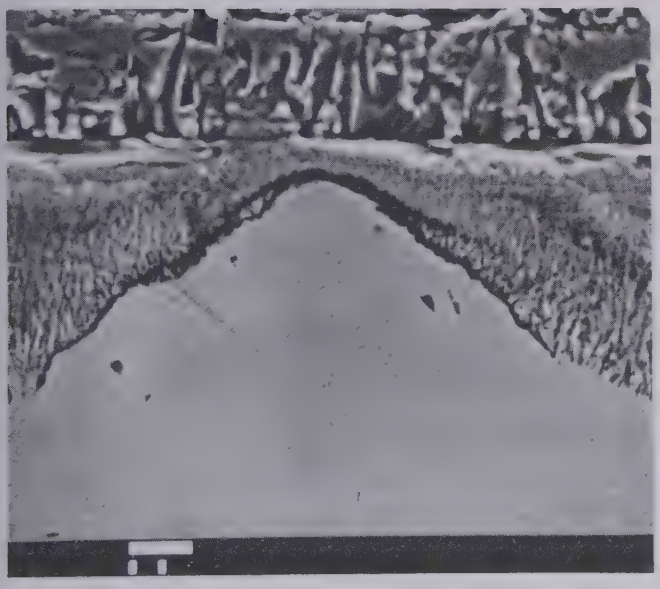


(a)

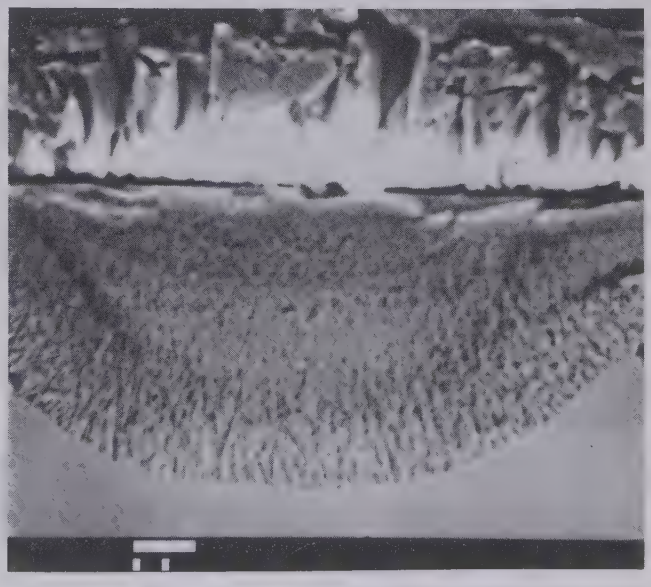


(b)

Figure III.20. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 900°C pendant 16 heures.
(a) image en électron secondaire (x 2500)
(b) spectre de microanalyse ponctuel sur la bande sombre.



(a)



(b)

Figure III.21. - Echantillon d'alliage matrice oxydé à 900°C pendant 196 heures
(a) zone de faible oxydation interne (x 800)
(b) zone de forte oxydation interne (x 800)

En ce qui concerne la répartition des éléments, dans les zones où l'oxydation interne n'est pas freinée par un enrichissement en Al, cette répartition est identique à celle observée à 800°C. Dans les zones où la profondeur de pénétration de l'oxydation interne est au contraire très faible, on ne détecte pas la présence des éléments Mo et W. Il est donc probable que les éléments Al et Mo, W ont des coefficients de ségrégation très différents dans cet alliage.

III.4.2. - CoTaC 744 - SENS LONGITUDINAL.

Les premiers tades de l'oxydation à 800°C des échantillons de CoTaC 744 de sens longitudinal conduisent à la formation de couche d'oxydation dont l'aspect est semblable à celui des couches formées, dans les mêmes conditions, sur l'alliage matrice. Comme le montre la Figure III.22, ces couches se caractérisent par l'existence d'une couche externe compacte et d'une zone d'oxydation interne reproduisant la structure initiale γ/γ' de l'alliage et correspondant à la formation de l'oxyde (Ni, Co) Al_2O_4. En outre, on notera que les fibres de NbC incluses dans cette zone ne semblent pas oxydées. La figure III.23 montre que ces caractéristiques sont encore observées après une durée d'oxydation de 16 heures ; cependant, dans ce cas, les fibres de NbC proches de l'interface couche externe-oxydation interne sont oxydées et ne peuvent plus être distinguées.

Pour les durées plus importantes la structure de la couche d'oxydation interne devient beaucoup plus irrégulière. Deux types de structure peuvent être observés :

- une structure qui semble "normale" pour laquelle l'interface oxyde interne-alliage est relativement régulière et caractérisée par la formation d'aiguilles riches en Al, probablement constituées d'alumine (Figure III.24).

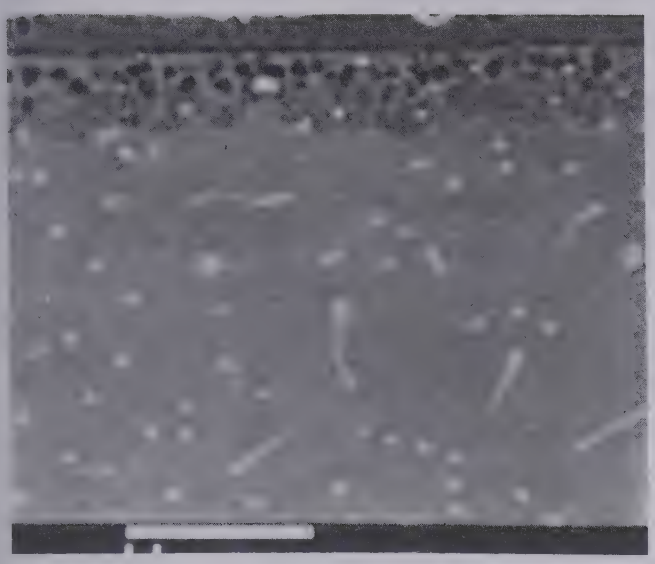


Figure III.22. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal oxydé à 800°C pendant 4 heures (x 2400).

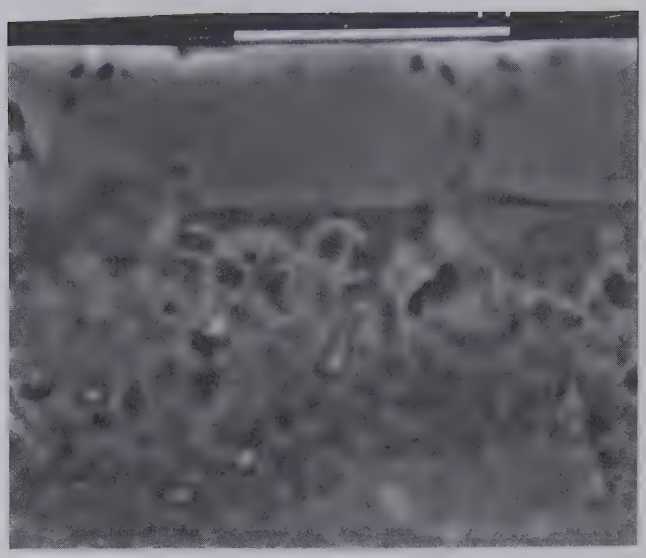


Figure III.23. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal, oxydé à 800°C pendant 16 heures (x 3600)

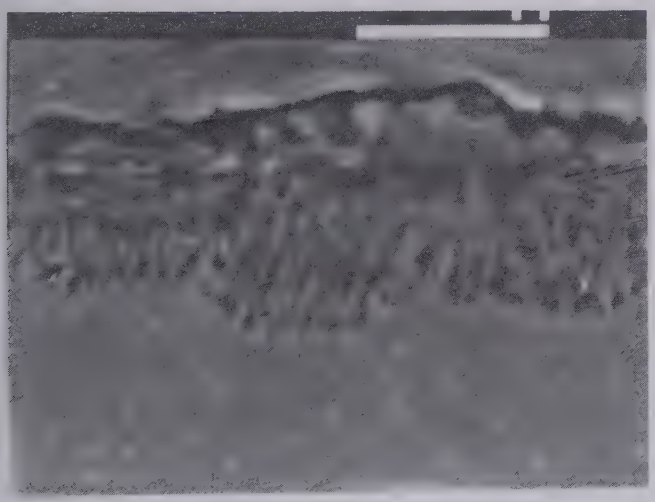


Figure III.24. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal, oxydé à 800°C pendant 96 h (x 2500)

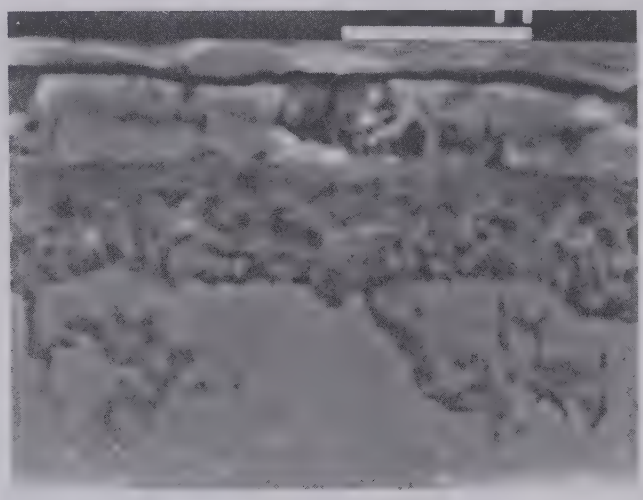


Figure III.25. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal, oxydé à 800°C pendant 64 heures (x 2500).

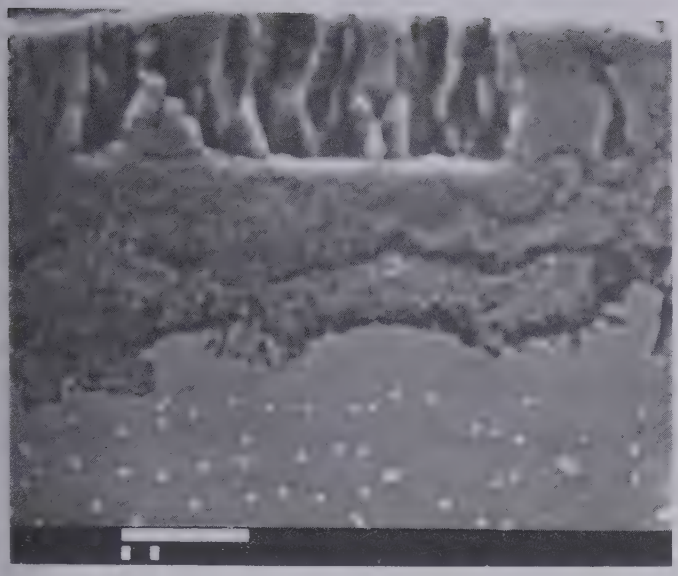
- une structure irrégulière, caractérisée par des pénétrations plus importantes d'oxyde interne riche en Al (Figure III.25), vraisemblablement Al_2O_3.

Dans ce dernier cas, on observe, à l'interface oxyde interne-alliage une zone dénudée en précipités γ' et en fibres de NbC (Figure III.25). La formation de la zone dénudée en γ' est vraisemblablement induite par la formation d'une plus grande quantité d'oxyde interne Al_2O_3. La consommation des éléments Al et Cr dans l'édification de la couche d'oxydation interne conduit alors à une instabilité des fibres de NbC, le nickel pouvant dissoudre, à cette température une quantité importante de Nb.

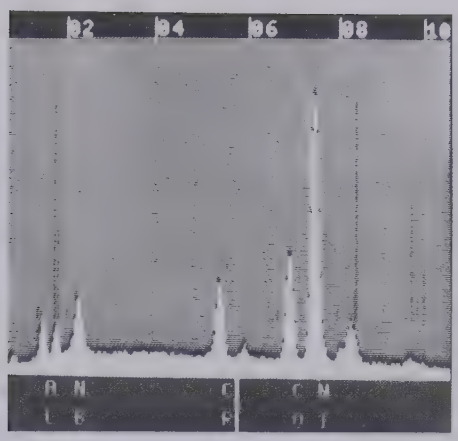
Toutefois, les examens effectués ne permettent pas de définir les causes de ces irrégularités de progression de l'oxydation interne.

Les examens effectués sur les échantillons oxydés à 900°C conduisent à des observations identiques (Figure III.26a), l'oxydation interne étant généralement très irrégulière. La différence majeure est due au fait que la structure de l'oxyde interne évolue peu avec la durée, la structure caractéristique qui semble liée à la formation de l'oxyde mixte (Ni, Co) Al_2O_4 n'étant pas observée.

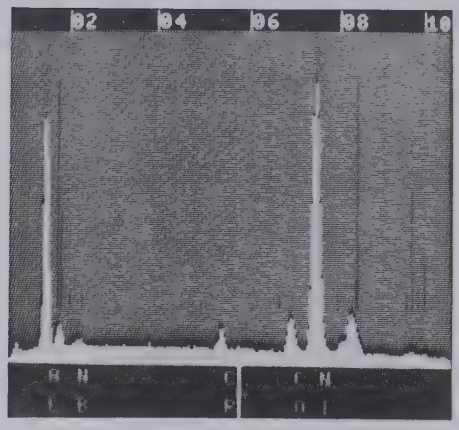
En ce qui concerne la répartition des éléments dans ces couches d'oxyde, seuls les éléments Ni et Co sont détectés dans la couche extene ; les éléments Al, W, Nb, Mo et Cr sont détectées dans l'oxyde interne directement sous-jacent à la couche externe (Figure III.26b); l'élément Al devient prépondérant près de l'interface oxyde interne-alliage (Figure III.26c). On notera qu'il est difficile de distinguer les éléments Mo et Nb du fait du quasi recouvrement de leur pic d'émission.



(a)



(b)



(c)

Figure III.26. - Echantillon de CoTaC 744, sens longitudinal, oxydé à 900°C pendant 196 heures.
(a) image en électron secondaire (x 1650)
(b) spectre d'émission X à l'interface couche externe /oxydation interne.
(c) spectre d'émission X à l'interface oxyde interne/alliage.

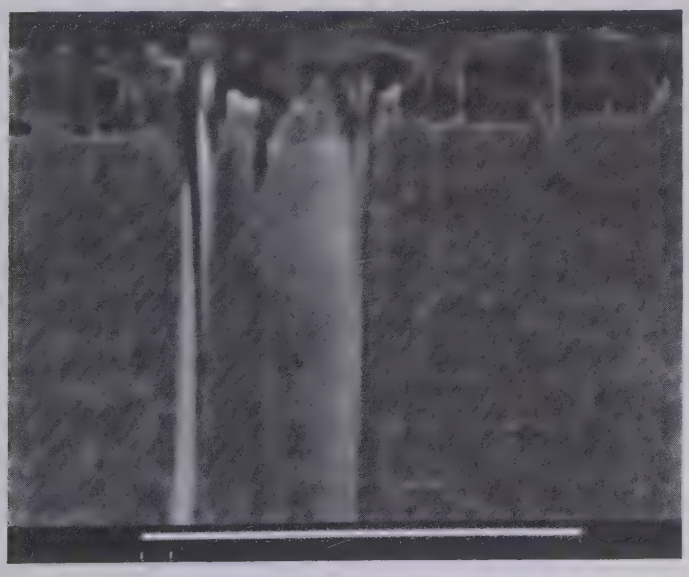


Figure III.27. - Echantillon de CoTaC 744, sens transversal, oxydé à 800°C pendant 4 heures (x 5800).

Enfin, on remarquera que dans tous les cas, l'interface couche externe - couche interne est toujours régulier et rectiligne.

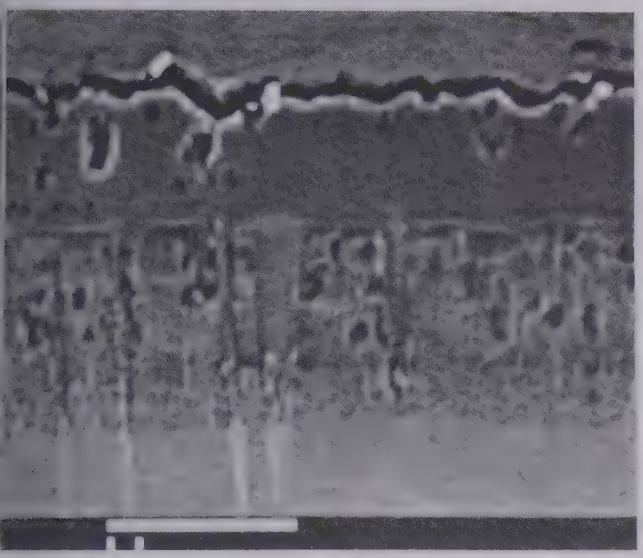
III.4.3. - CoTaC 744. SENS TRANSVERSAL.

Les observations effectuées sur les échantillons de sens transversal sont globalement semblables à celles précédemment décrites, les différences observées étant toujours liées à la différence d'orientation des fibres de NbC.

Cette différence apparaît nettement sur la figure III.27 montrant la pénétration de l'oxyde le long des fibres. En outre, on constate que la structure particulière, associée à l'oxydation interne préférentielle des précipités γ', peut être localement observée pour des durées d'oxydation plus importante (Figure III.28a-b).

En outre, ces micrographies mettent en évidence l'expansion du volume des fibres oxydées, parallèlement et perpendiculairement à l'interface couche externe-oxyde interne. Il est vraisemblable que le microrelief induit par cette expansion est à l'origine de la moindre sensibilité à l'écaillage des couches externes de (Ni, Co)O ; les protubérances formées par les fibres oxydées servant de points d'ancrage à cette couche.

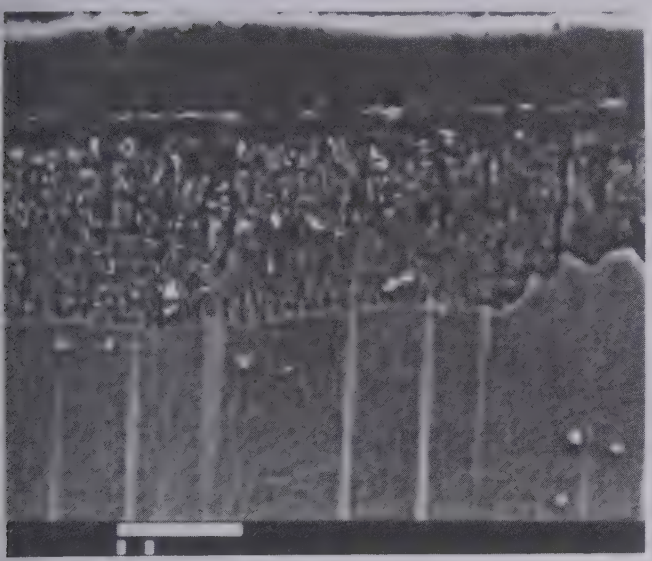
Cependant, les couches d'oxydation développées à 800°C ne sont pas toujours aussi régulières que celles des figures précédentes. Les figures III.29a-c illustrent quelques uns des aspects observés et montrent qu'une oxydation préférentielle des fibres peut également être observée.



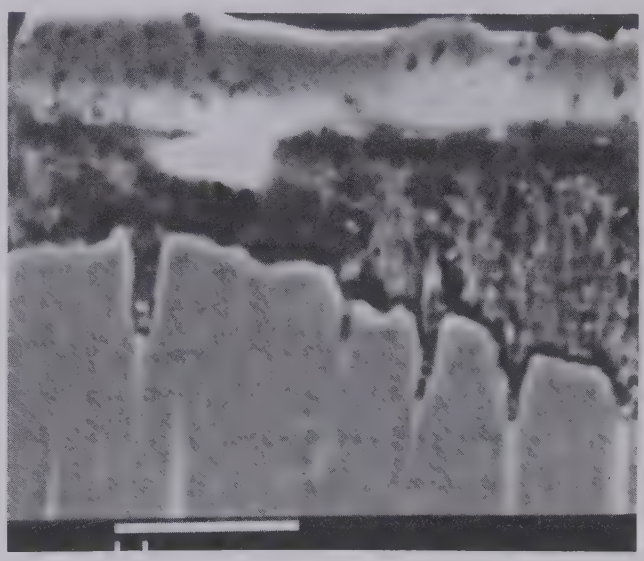
(a)

(b)

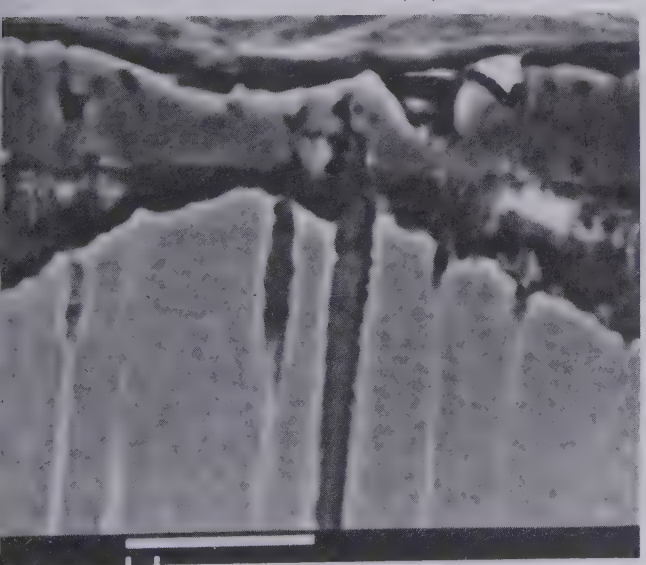
Figure III.28. - Echantillon de CoTaC 744, sens transversal, oxydé à 800°C :
(a) pendant 24 heures (x 2500)
(b) pendant 196 heures (x 2500)



(a)



(b)



(c)

Figure III.29. - Echantillon de CoTaC 744, sens transversal, oxydé à 800°C pendant 196 heures.

Différents aspects des couches d'oxydation

(a) x 1600
(b) x 2400
(c) x 2400

Il en est de même à 900°C comme le montrent les figures 30a-e. On peut distinguer, de façon très globale, deux cas différents correspondant à :

- l'oxydation préférentielle le long des fibres de NbC (figures 30 a et d).

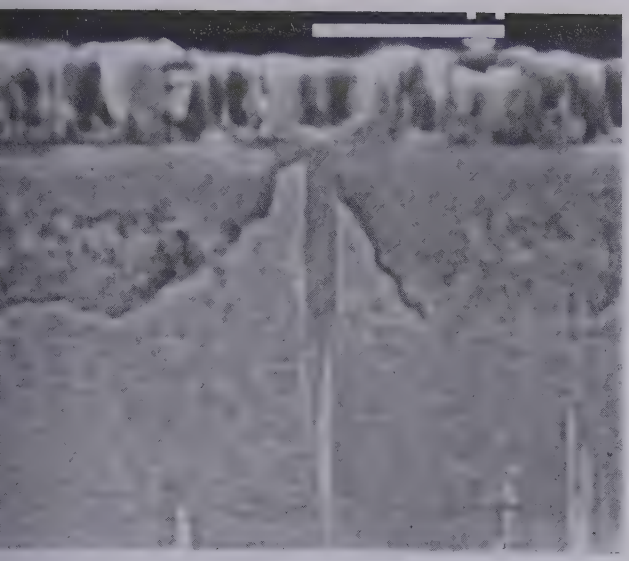
- la formation d'une couche fine et quasi continue d'Al_2O_3 (figures 30 b, c et e) se traduisant par un liseré foncé sur les micrographies.

Dans ce dernier cas, on observe également la présence d'une zone sous-jacente dénudée en précipités γ' et apparemment, la dissolution des fibres de NbC, comme cela a été observé dans le cas des échantillons de sens longitudinaux. Ces variations de morphologie sont vraisemblablement liées, comme dans le cas de l'alliage matrice, à des différences de concentration en Al ; il n'a cependant pas été possible d'apporter la preuve de variations localisées de la teneur en Al du CoTaC 744.

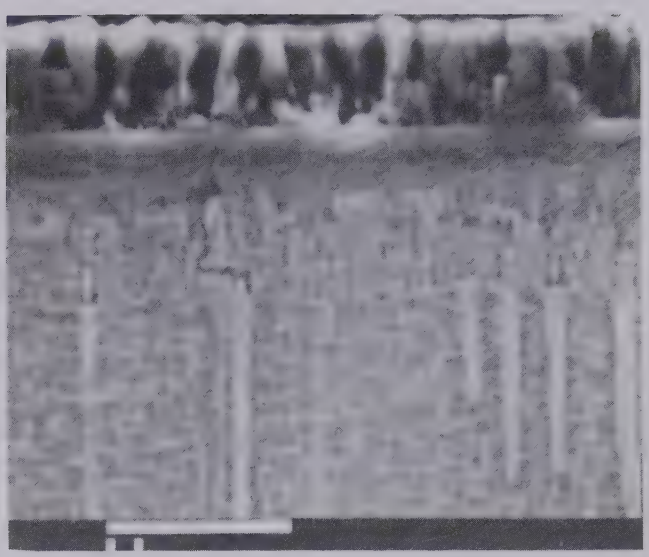
En ce qui concerne la répartition des éléments, les résultats obtenus sont semblables à ceux déjà décrits pour l'alliage matrice et les échantillons de sens longitudinal.

III.4.4. - ESSAIS AVEC DES MARQUEURS DE Pt.

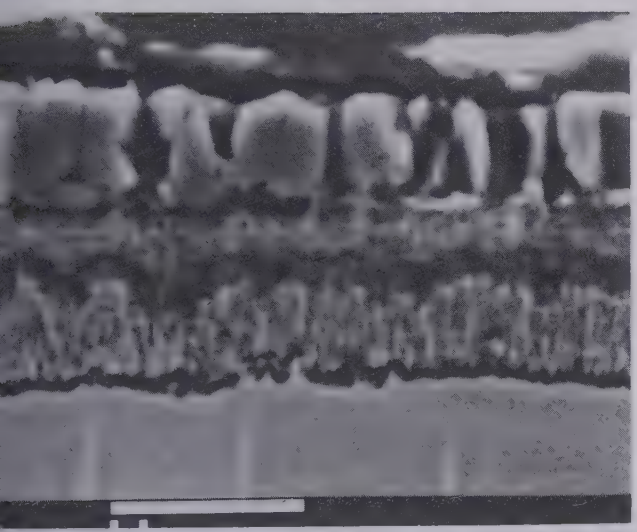
Les examens effectués sur les échantillons transversaux initialement recouverts de noir de platine montrent qu'aux deux températures envisagées (800 et 1000°C), le platine est exactement localisé à l'interface couche externe-couche interne (Figures III.31 a-c). Il apparaît donc, en accord avec l'aspect toujours très régulier et rectiligne de l'interface couche externe-couche interne (Figure III.32), que cet interface correspond bien à la surface initiale des échantillons. En outre,



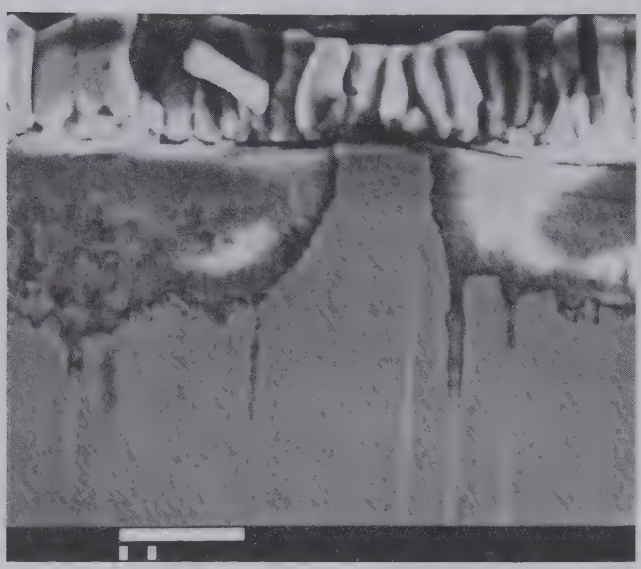
(a)



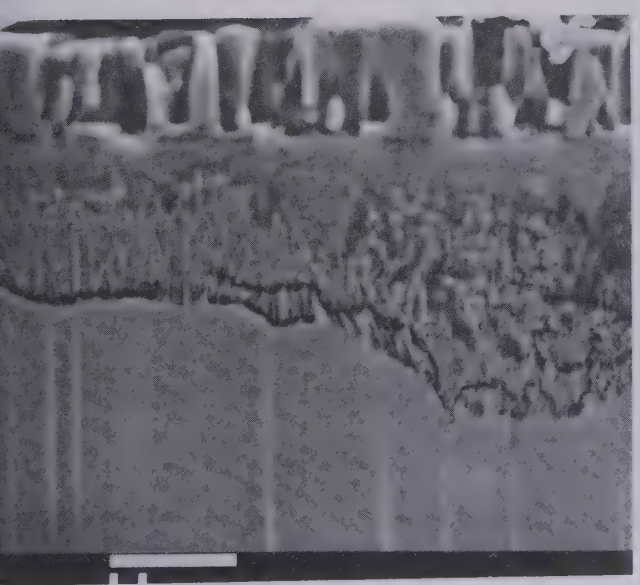
(b)



(c)

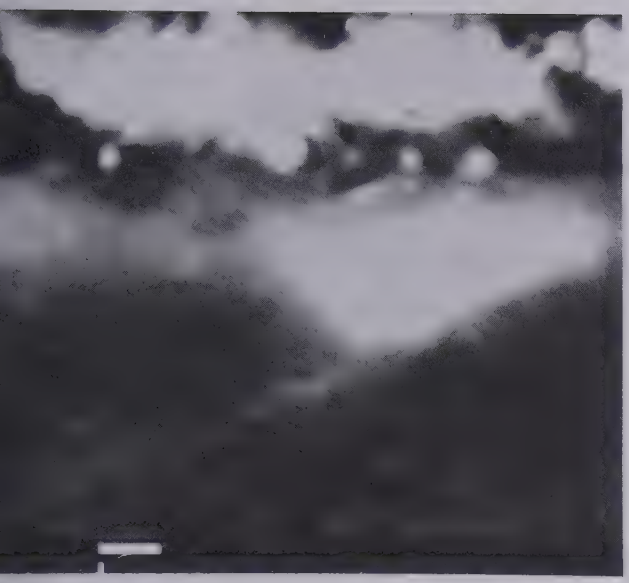


(d)

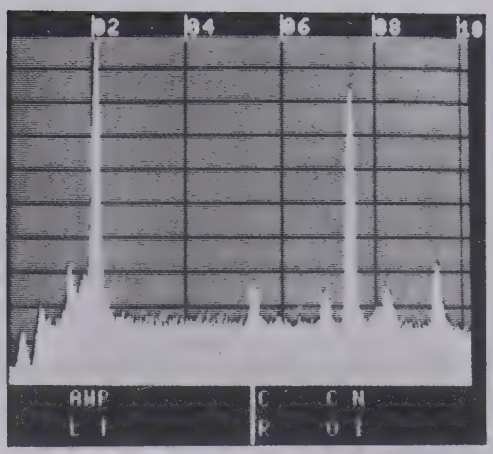


(e)

Figure III.30. - Echantillon de CoTaC 744 sens transversal, oxydé à 900°C :
(a) pendant 4 heures (x 2500)
(b) pendant 4 heures (x 2500)
(c) pendant 16 heures (x 2500)
(d) pendant 64 heures (x 1600)
(e) pendant 64 heures (x 1600)



(a)



(b)

Figure III.31. - Essais avec marqueurs de platine, échantillon CoTaC 744, sens transversal :
(a) oxydé à 800°C pendant 64 heures (x 8000)
(b) spectre d'émission X
(c) oxydé à 1000°C pendant 16 heures (x 8000)

(c)

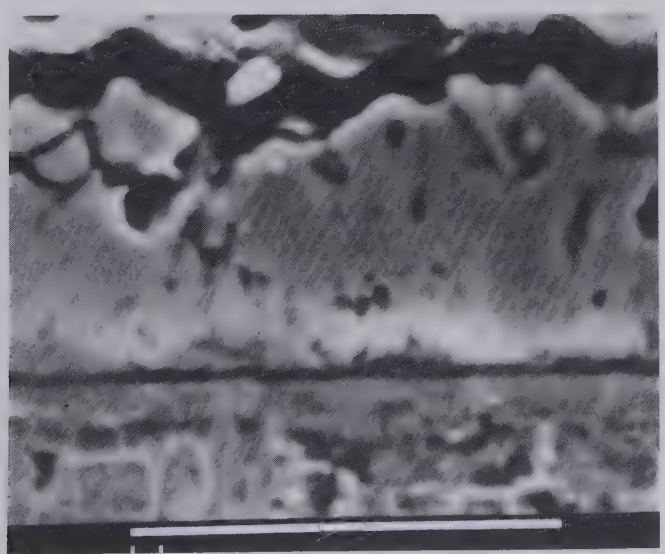


Figure III.32. - Echantillon de CoTac 744, sens transversal oxydé à 800°C pendant 64 heures (x 5600).

ceci implique que la croissance des deux couches doit faire intervenir deux mécanismes distincts :

- un mécanisme de croissance cationique, contrôlé par la diffusion des ions Ni^{2+} et Co^{2+}, pour la couche externe

- la croissance de la couche interne, contrôlée par la diffusion des anions O^{2-}, il est probable que cette diffusion s'effectue, dans la couche externe, par l'intermédiaire des courts-circuits (joints de grain, porosité) de diffusion.

Par ailleurs, il est raisonnable de supposer que ce schéma réactionnel est également valable pour l'alliage matrice et les échantillons de CoTaC 744 de sens longitudinal.

III.5. - CINETIQUE DE CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE.

A partir des examens métallographiques en coupe, la mesure de l'épaisseur moyenne des différentes zones mises en évidence a été effectuée, chaque fois que cela a été possible, afin d'essayer de déterminer la cinétique de croissance de ces couches. Les résultats de ces mesures sont reportés, en fonction de la racine carrée du temps, sur les figures III.33 à III.36.

En ce qui concerne l'alliage matrice, il apparaît que la croissance de la couche externe de (Ni, Co)O peut être décrite, à 800 et 900°C, par une loi parabolique (Figures III.33 et III.34) de la forme :

$$e_{ext}^{mat} = k_{ext}^{mat} \sqrt{t} \qquad (1)$$

En revanche, dans le cas de l'alliage CoTaC 744, il semble que deux domaines, notamment à 800°C (Figure III.33) peuvent être distingués :

- Un premier domaine, de cinétique plus rapide que celle de l'alliage matrice, représenté par une équation similaire à la relation (1)

- un second domaine de cinétique plus lente, s'établissant à 800°C, pour les durées supérieures à 16 heures et représenté par une équation de la forme

$$e_{ext}^{All} = k_{2ext}^{All} \sqrt{t} + e_{0ext}^{All} \qquad (2)$$

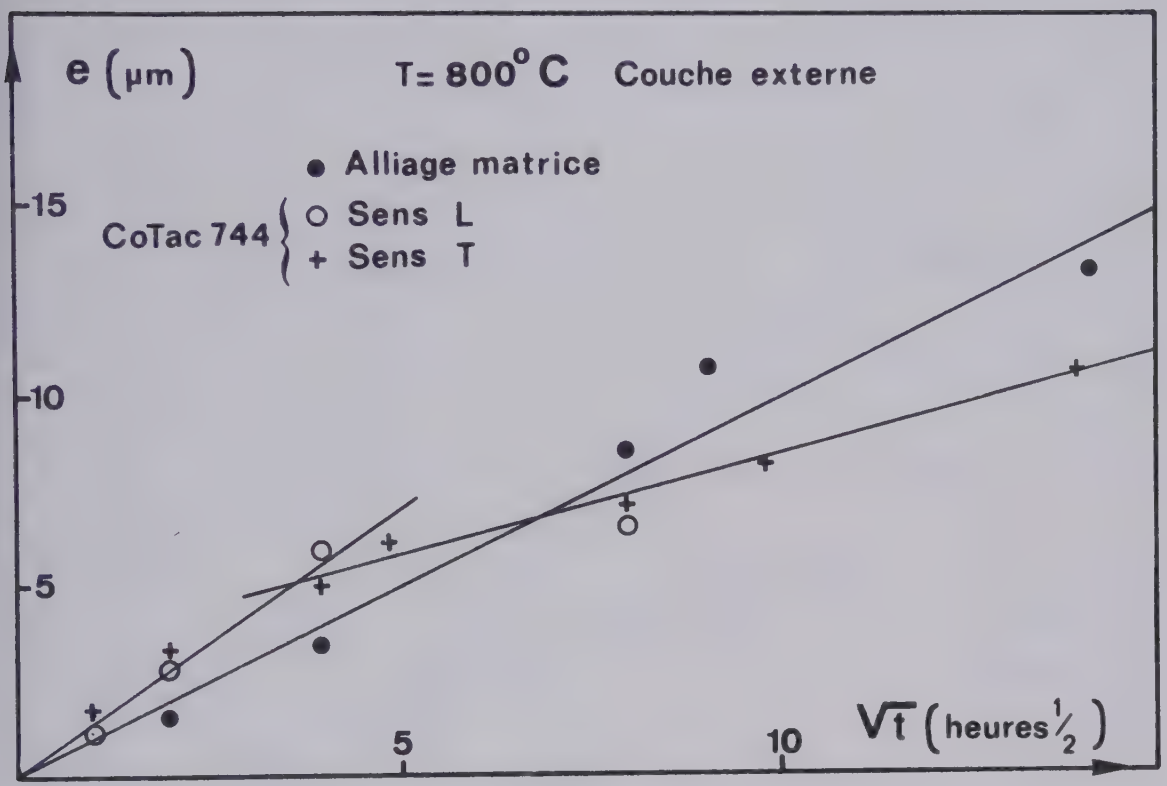


Figure III.33. - Croissance de la couche externe pendant l'oxydation à 800°C.

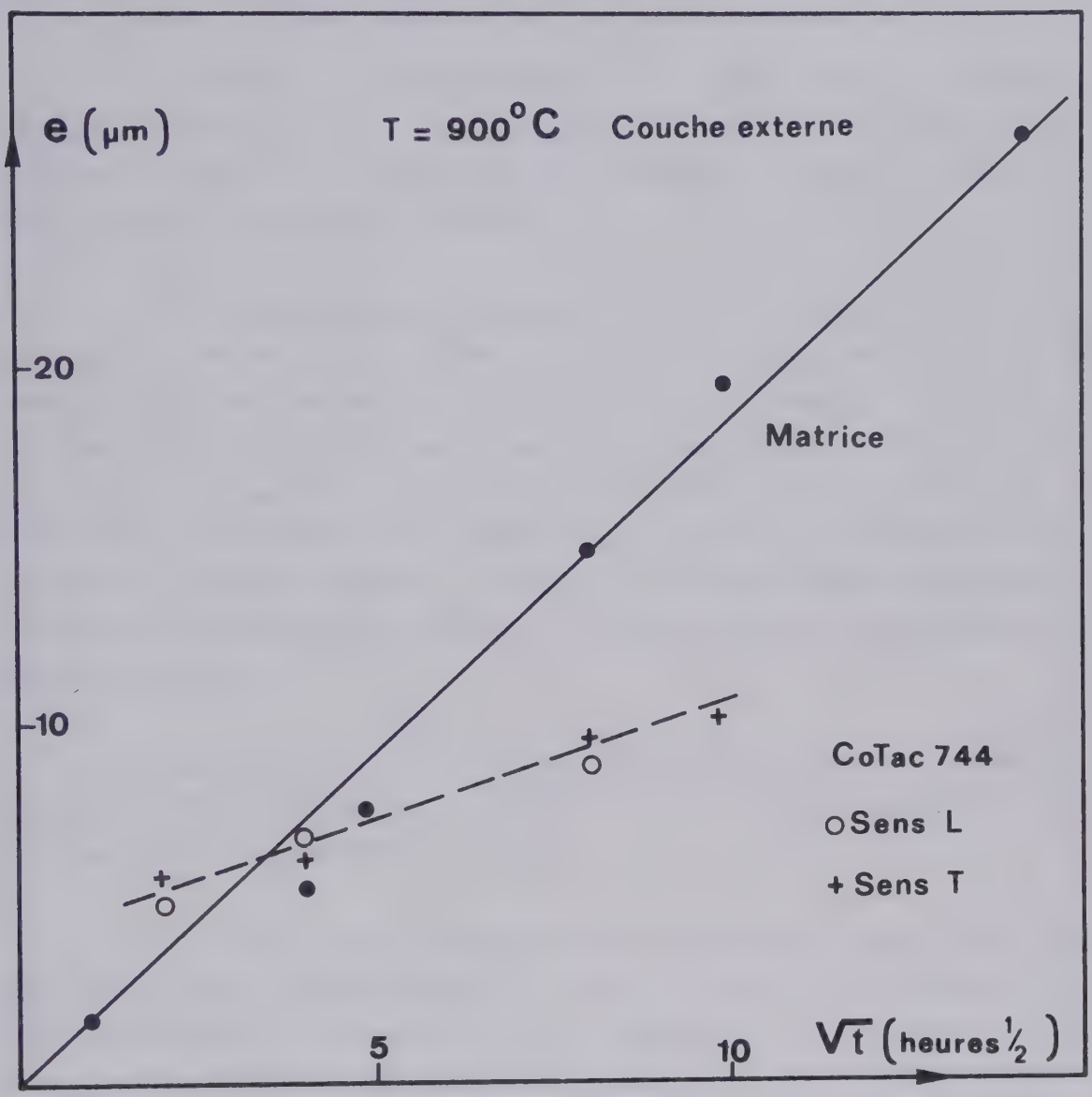


Figure III.34. - Croissance de la couche externe pendant l'oxydation à 900°C.

Dans les relations (1) et (2), l'exposant "mat" ou "All" correspond au matériau considéré ; mat pour alliage matrice et All pour l'alliage CoTaC 744.

A 900°C, le comportement du CoTaC 744 est vraisemblablement similaire à celui observé à 800°C ; toutefois le premier stade n'a pas été mis en évidence de façon nette du fait de sa trop faible durée.

On remarquera, que dans le second domaine, à 800 et 900°C, les mesures n'ont pu être effectuées valablement que dans le cas des échantillons de sens transversal. En effet, l'important écaillage des couches formées sur les échantillons de sens longitudinal n'a pas permis, sauf cas particulier, d'effectuer des mesures correctes. En outre, on notera qu'au cours du premier domaine, à 800°C, l'orientation des échantillons ne semble pas affecter la cinétique de croissance de la couche externe.

L'étude de la cinétique de croissance de la couche interne a été rendue plus délicate du fait des irrégularités de croissance parfois observées.

A 800°C, la cinétique de croissance, pour l'alliage matrice et les échantillons de CoTaC 744 de sens transversal est parabolique (Figure III.35). Cependant, on constate que, dans le cas des échantillons de CoTaC 744, un ralentissement de la cinétique de croissance intervient, comme cela a déjà été observé pour la croissance de la couche externe, lorsque la durée d'essai est supérieure à 24 heures, la cinétique reste toutefois parabolique (Figure III.35).

De même, dans le cas des échantillons de sens longitudinal, il n'a pas été possible de définir la cinétique de croissance de cette couche interne pour les échantillons de

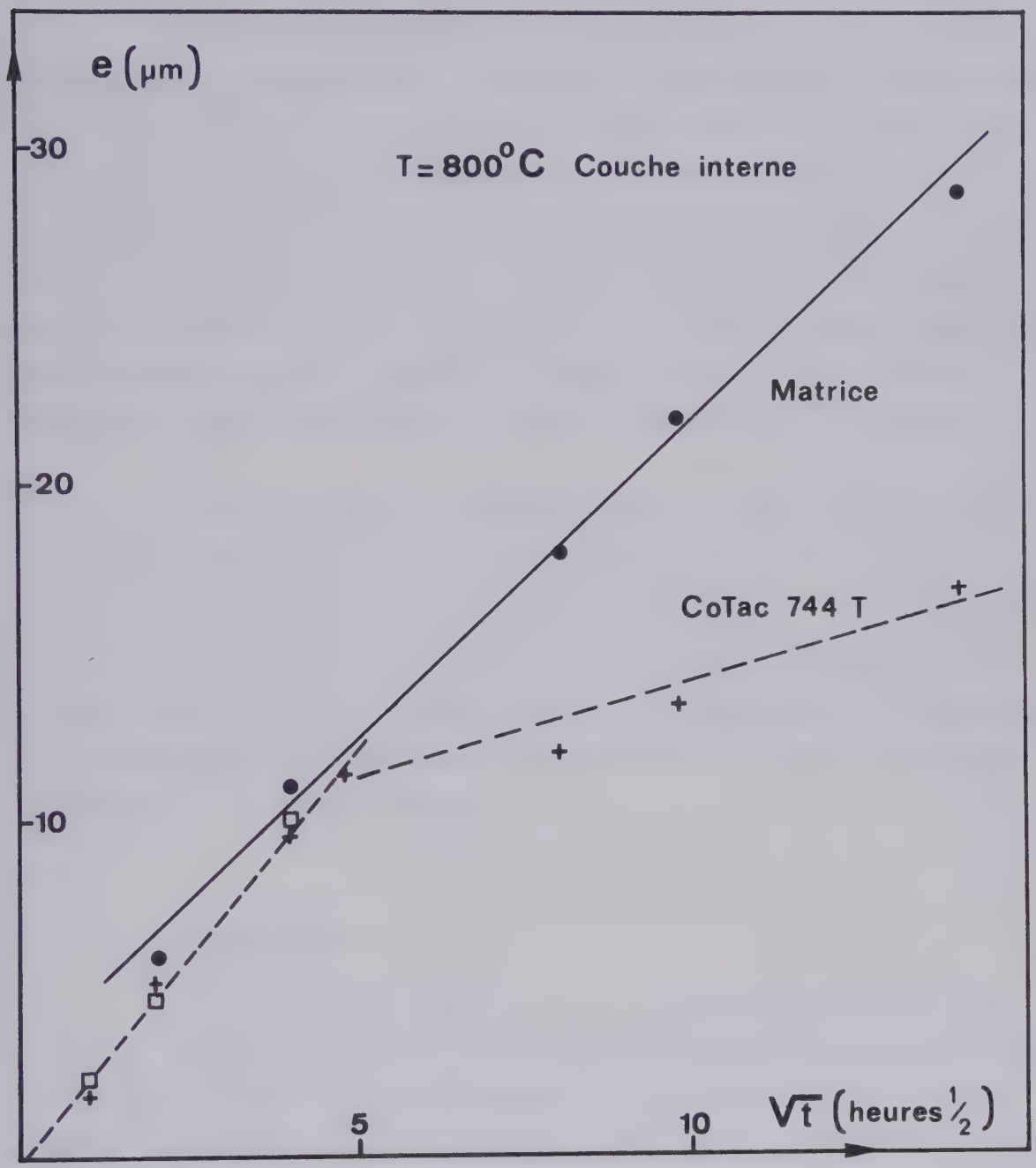


Figure III.35. - Croissance de la couche interne pendant l'oxydation à 800°C.

sens longitudinal, du fait de l'irrégularité de pénétration de l'oxydation interne.

A 900°C également, dans le cas de l'alliage matrice, la croissance irrégulière de la zone d'oxydation interne ne permettait de définir la cinétique de croissance de façon rigoureuse. De ce fait, les cinétiques de variation des valeurs extrêmes des épaisseurs ont été déterminées séparément. Il est ainsi possible de mettre en évidence deux cinétiques paraboliques distinctes (Figures III.36) correspondant respectivement aux zones les plus épaisses et aux zones moins épaisses, caractérisées par la formation d'une couche quasi continue d'alumine, pour les durées d'essai supérieures à 4 heures.

Dans le cas des échantillons de CoTaC 744, la cinétique est également parabolique (Figure III.36). On note, à nouveau, qu'il n'est pas possible de distinguer les deux orientations longitudinale et transversale. En outre, il apparaît que la cinétique de croissance observée sur les échantillons de CoTaC 744, est peu différente de la cinétique correspondant à la variation de l'épaisseur minimum de la zone d'oxydation interne de l'alliage matrice.

Conclusion.

Les résultats précédents permettent de mettre en évidence quelques unes des caractéristiques de l'oxydation du CoTaC 744 et de l'alliage matrice et montrent le rôle apparemment important de l'aluminium ainsi que l'influence des fibres de NbC. Ceci sera repris ultérieurement au cours du dernier chapitre consacré à la discussion et à l'interprétation de l'ensemble des résultats.

°°°

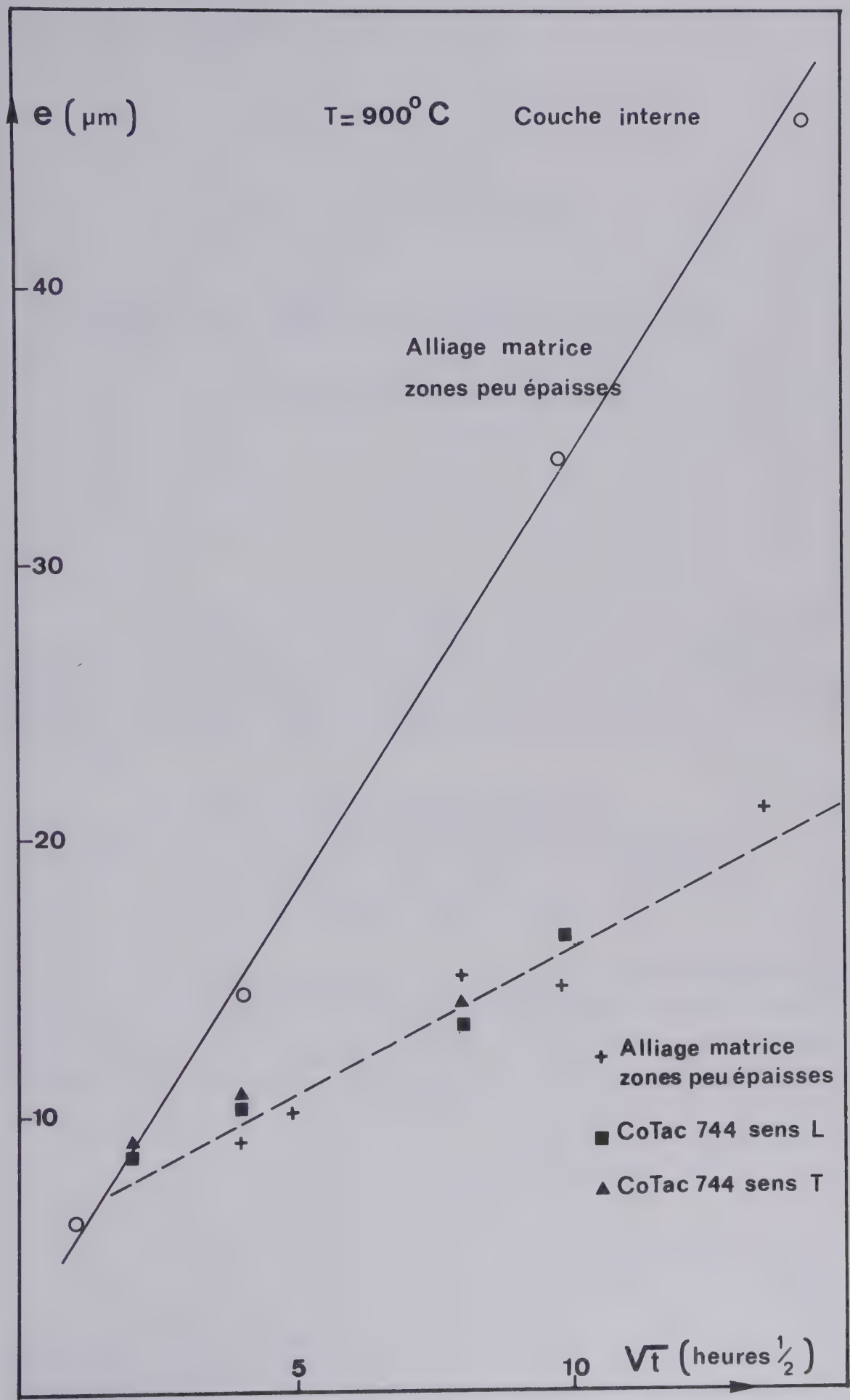


Figure III.36. - Croissance de la couche interne pendant l'oxydation à 900°C

C H A P I T R E -IV-

CORROSION EN PRESENCE DE Na_2SO_4 DU CoTaC 744 ET DE L'ALLIAGE MATRICE

-

Au cours de ce chapitre, l'ensemble des résultats obtenues, relatifs à la corrosion en présence de Na_2SO_4 du CoTaC 744 et de l'alliage matrice sera présenté. Ce chapitre se divise en cinq parties respectivement consacrées à :

- *l'étude cinétique gravimétrique,*
- *l'aspect superficiel après corrosion,*
- *la composition des couches de corrosion,*
- *l'examen métallographique en coup.*

La dernière partie présentera les observations effectuées dans le cadre d'essais complémentaires portant d'une part sur des essais de type DEAN, d'autre part, sur l'examen d'éprouvettes corrodées sur banc de corrosion TURBOMECA.

IV.1. - ETUDE CINETIQUE GRAVIMETRIQUE.

Les variations en fonction du temps des valeurs moyennes du gain de poids après essai à 800 et 900°C, sont reportées sur les figures IV.1. et IV.2. Ces figures montrent qu'aucune loi simple ne peut être dégagée quant à la cinétique de corrosion. Des essais thermogravimétriques permettraient de mieux expliciter les résultats obtenus ; toutefois, compte tenu de la complexité des processus mis en jeu, il semble peu probable de pouvoir définir rigoureusement la cinétique de corrosion. En effet, le gain de poids mesuré correspond à la différence entre la masse d'oxygène fixée par l'échantillon et la quantité de dépôt salin ou de produits de corrosion évaporée ; ceci en supposant qu'aucun écaillage de la couche de corrosion ne se produit en cours d'essai et en ne tenant pas compte d'une éventuelle décomposition de Na_2SO_4 et de la pénétration du soufre dans l'alliage.

En fait, il est vraisemblable, cela sera confirmé par l'examen superficiel des échantillons après essai, qu'un écaillage important de la couche de produit de corrosion intervient au cours des essais effectués à 900°C, pour les deux orientations des échantillons de CoTaC 744. Cet écaillage est vraisemblablement à l'origine de l'importante différence apparaissant, à 900°C, entre les échantillons d'alliage matrice et de CoTaC 744.

En revanche, à 800°C, compte tenu de la dispersion des résultats, il ne semble pas possible d'établir de distinction nette entre les trois types d'échantillon.

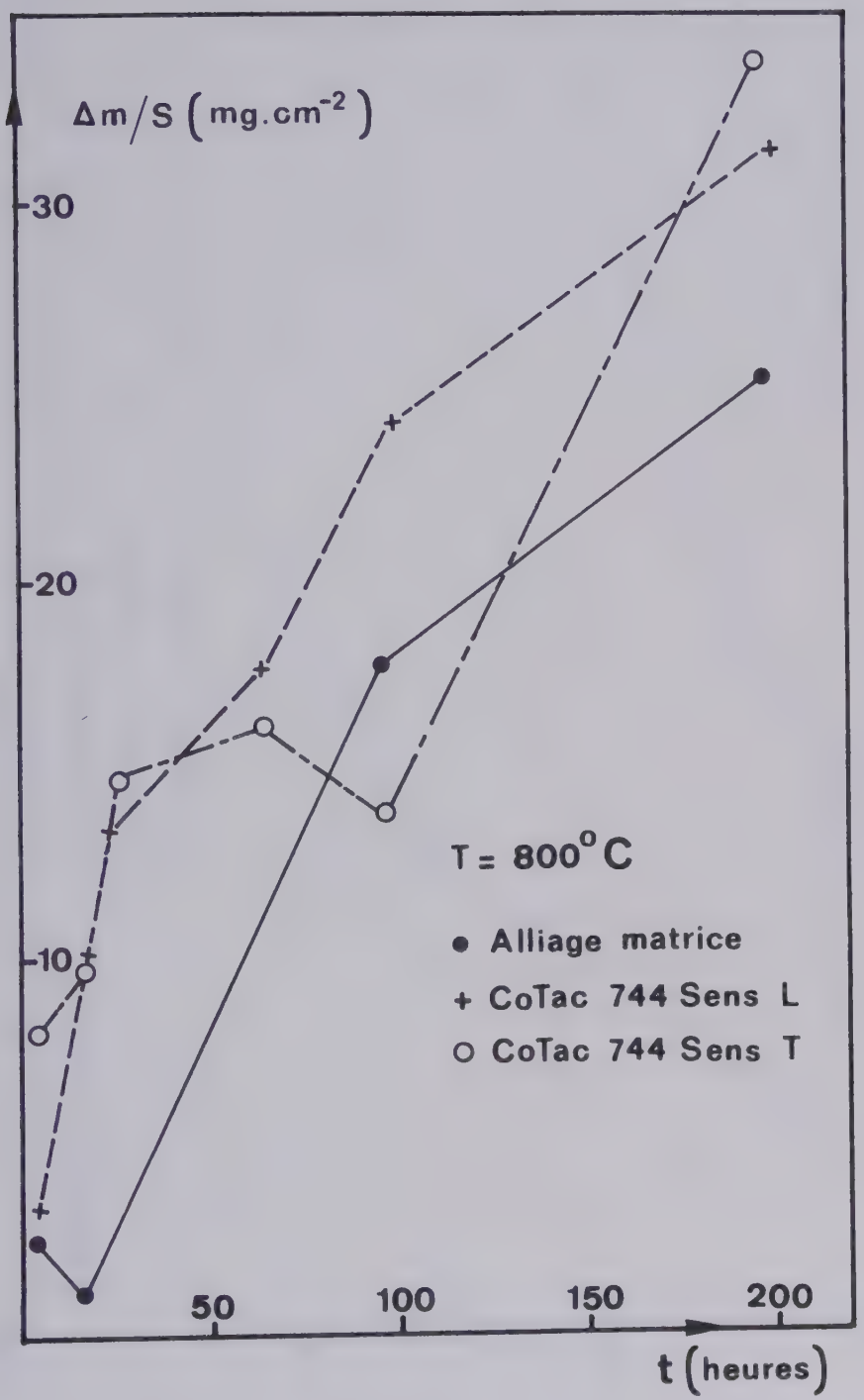
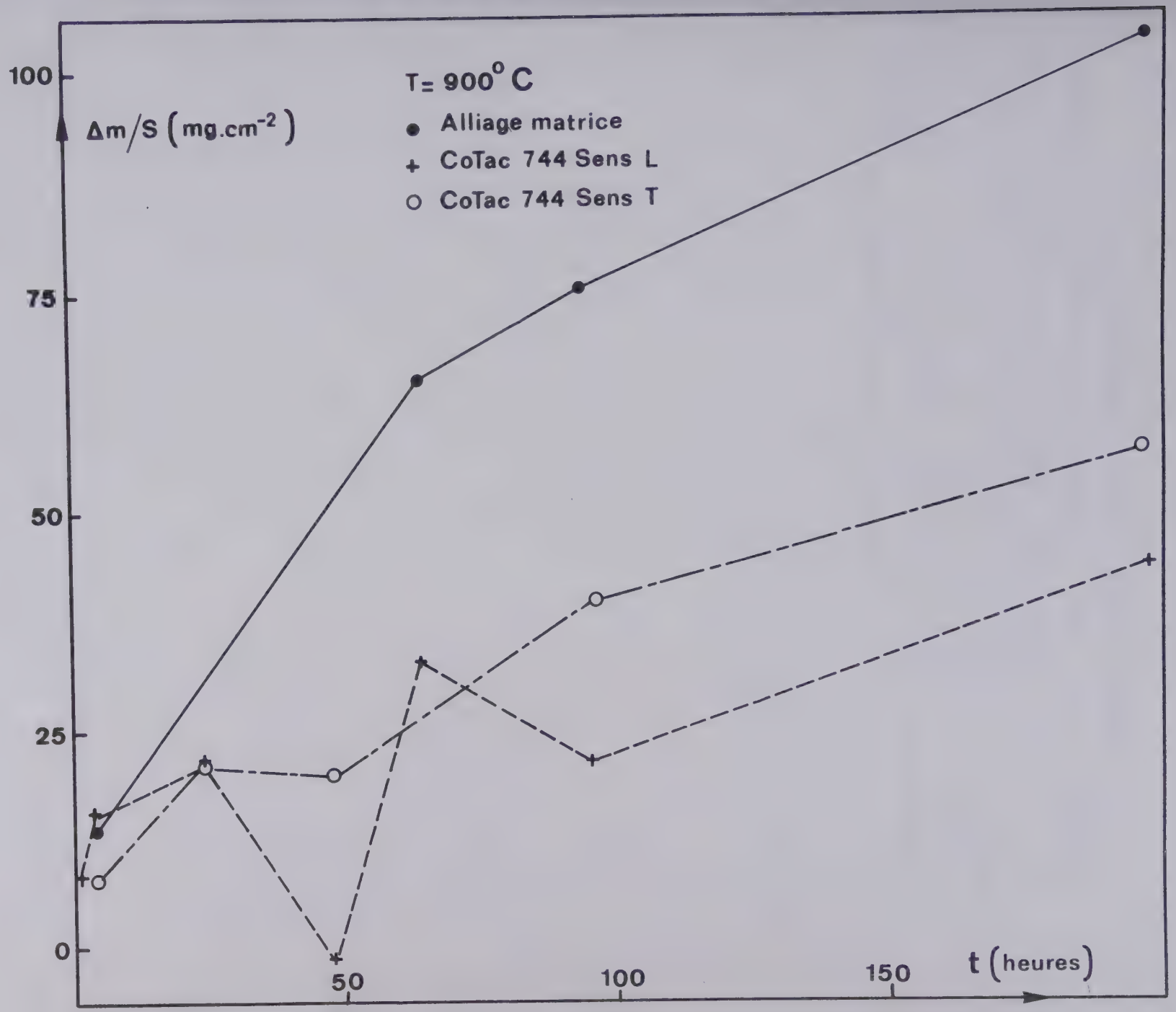


Figure IV.1. - Variation des gains de poids mesurés après essais de corrosion à 800°C.

Figure IV.2. - Variation des gains de poids mesurés après essai de corrosion



De plus, la masse initiale de sel variant d'un échantillon à l'autre (cf. Tableau 2, chap. II), la comparaison des résultats, du moins pour les premiers stades de l'attaque, ne pourrait être effectuée valablement que si l'influence de la masse de sel initiale était connue avec plus de précision ; il conviendrait également de définir la cinétique d'évaporation du dépôt de Na_2SO_4 et la nature des produits de corrosion susceptible de s'évaporer.

—

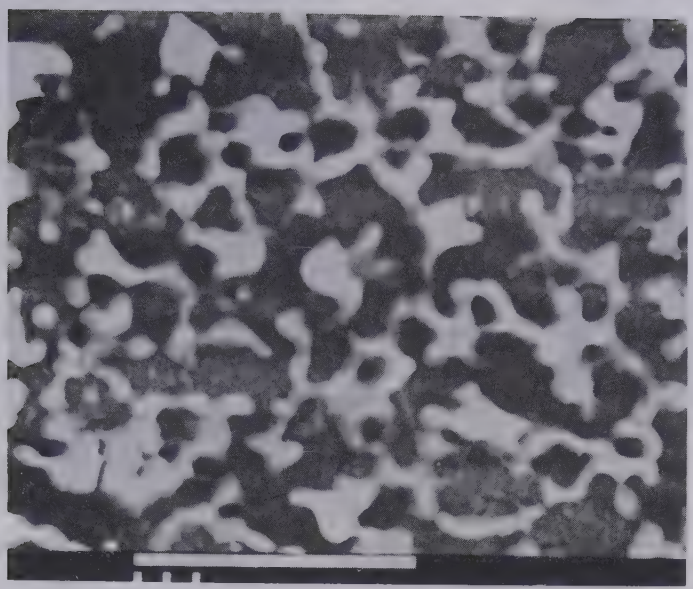
IV.2. - ASPECT SUPERFICIEL APRES CORROSION.

L'aspect superficiel des échantillons après essai de corrosion évolue fortement en fonction de la température et de la durée d'essai et également en fonction de la nature du matériau. En effet, les observations effectuées sur les échantillons d'alliage matrice diffèrent sensiblement de celles portant sur les échantillons de CoTaC 744 de sens transversal ou longitudinal.

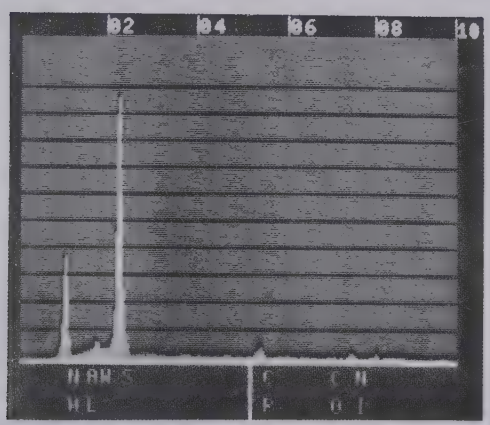
IV.2.1. - ALLIAGE MATRICE.

L'aspect superficiel des couches formées sur l'alliage matrice à 800, est caractérisé par la présence d'agglomérats riches en Na et S, comme le montrent les figures IV.3 a-b, cet aspect est observé quelle que soit la durée d'essai (Figure IV.3c). Ceci indique que la volatilisation du dépôt de Na_2SO_4 est, à cette température, très faible. La structure de la couche visible entre les grains de dépôt résiduel est très fine et difficile à résoudre (Figure IV.4a) ; dans ces zones, l'élément majoritaire est dans tous les cas le nickel (Figure IV.4b), la présence d'une faible quantité de Cr et S est également détectée. On notera, qu'en règle générale, les couches présentent un aspect uniforme et ne paraissent pas écaillées.

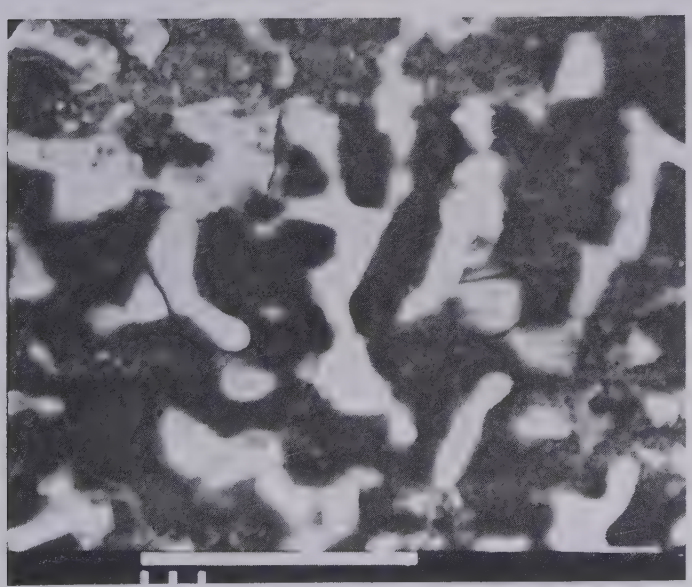
L'aspect superficiel des couches formées à 900°C est très différent de celui précédemment décrit. Pour les faibles durées d'essai, la structure observée est complexe (Figure IV.5a), caractérisée par la présence d'aiguilles et de



(a)

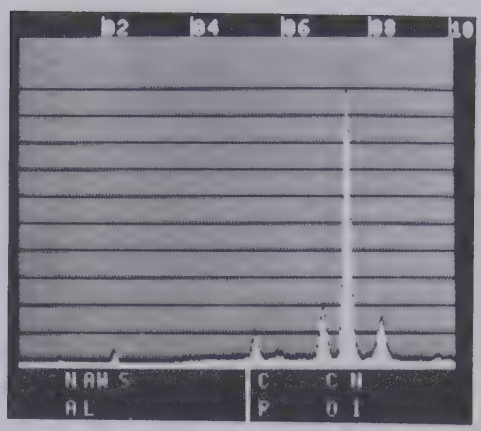


(b)



(c)

Figure IV - 3. Alliage matrice corrodé à 800°C en présence de Na_2SO_4 :
(a) durée d'essai de 16 heures (x 370)
(b) spectre d'émission X correspondant aux zones claires
(c) durée d'essai de 196 heures (x 360).

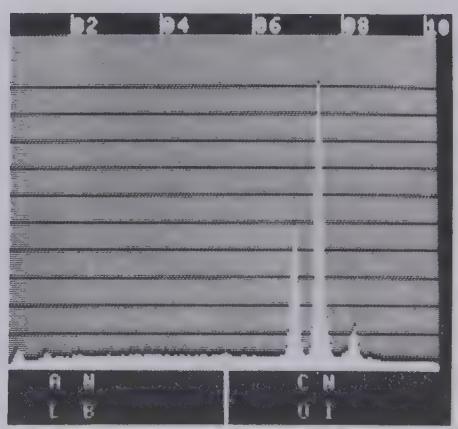


(a) (b)

Figure IV - 4. Alliage matrice corrodé à 800°C pendant 196 heures :

(a) aspect superficiel (x 3 600)

(b) spectre d'émission X correspondant aux zones sombres.



(a) (b)

Figure IV - 5. Alliage matrice corrodé à 900°C pendant 4 heures

(a) aspect superficiel (x 360)

(b) spectre d'émission X correspondant.

boursoufflures, cependant la microanalyse X ne permet pas de déceler la présence d'éléments autres que les éléments Ni et Co (Figure IV.5b), hormis de faibles traces d'aluminium.

Lorsque la durée d'essai augmente, on observe la formation d'une couche d'aspect régulier de cristaux globuleux, parfois accompagnés d'aiguille (Figure IV.6a) ; l'aspect de ces couches ne semble pas évoluer avec la durée d'essai (Figure IV.6b). Dans quelques cas, ces couches présentent localement un aspect légèrement différent (Figure IV.6c) ; plus rarement, la couche de grains globuleux est écaillée (Figure IV.6d).

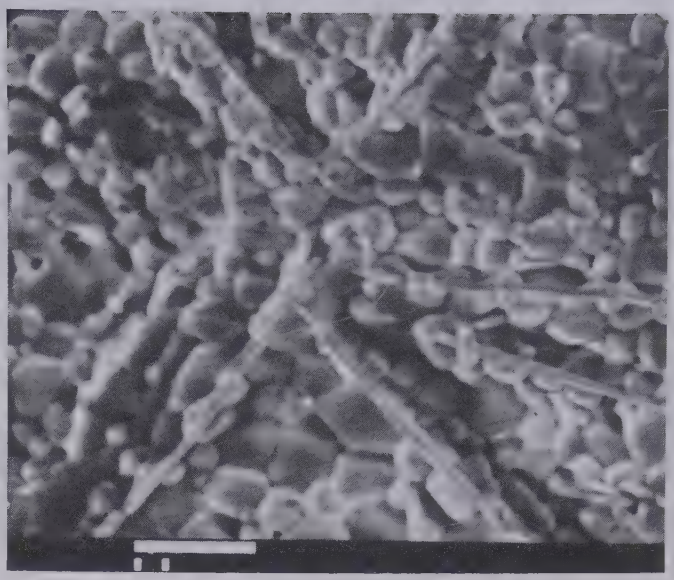
Dans tous les cas, la microanalyse X montre que les éléments majoritaires sont, même dans les zones écaillées, les éléments Ni et Co, on note seulement la présence au niveau des aiguilles des éléments Al, W et Mo, (Figure IV.6e). On notera que lorsque la couche de cristaux d'aspect globuleux est écaillée, les éléments Ni et Co restent majoritaires.

Enfin, il convient également de remarquer que la présence des éléments Na et S n'est jamais détectée.

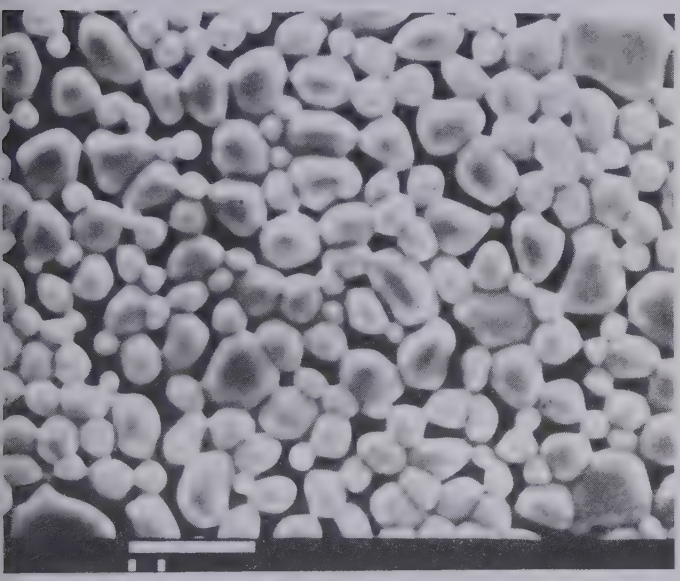
IV.2.2. - CoTaC 744 : SENS LONGITUDINAL.

Après essai à 800°C, l'aspect superficiel des échantillons de CoTaC 744 de sens longitudinal, est sensiblement différent de celui, précédemment décrit, des échantillons d'alliage matrice. Cet aspect est généralement moins régulier et plus tourmenté(Figures IV.7a-b). Il est également caractérisé par une répartition, relativement homogène, de boursoufflures plus claires ; cependant la microanalyse X montre qu'il n'y a pas de différence sensible dans la composition des couches formées à l'aplomb de ces boursoufflures par rapport aux zones adjacentes ; en particulier, il convient de noter que la présence des éléments Na et S n'est pas détectée (Figure IV.7c).

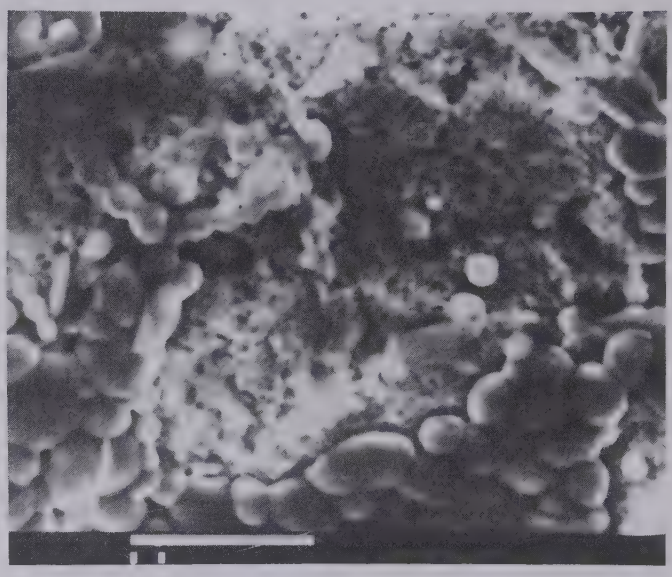
(a) pendant 64 heures (x 575)



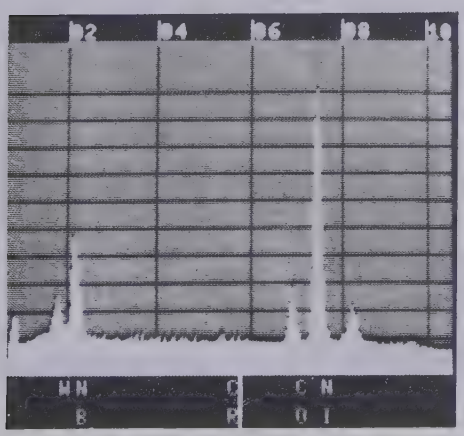
(b) pendant 196 heures (x 1 600)



(c) pendant 96 heures (x 1 600)

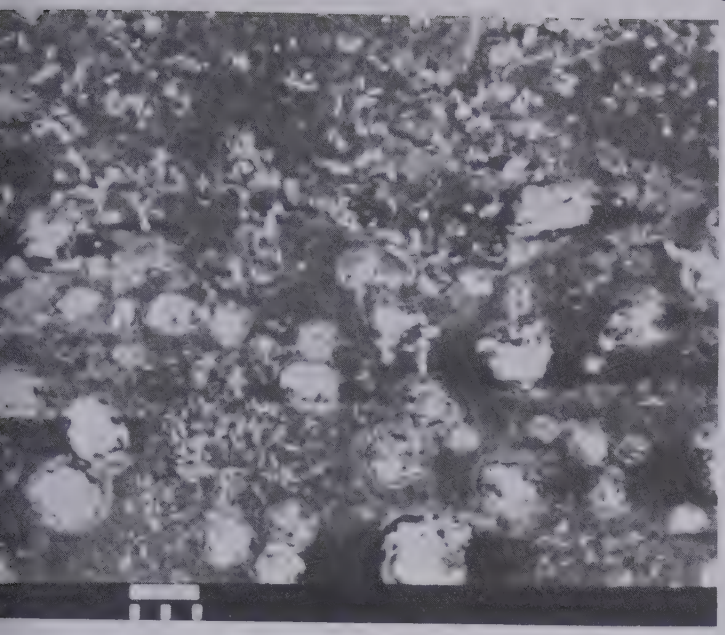


(d) pendant 64 heures (x 2 400)

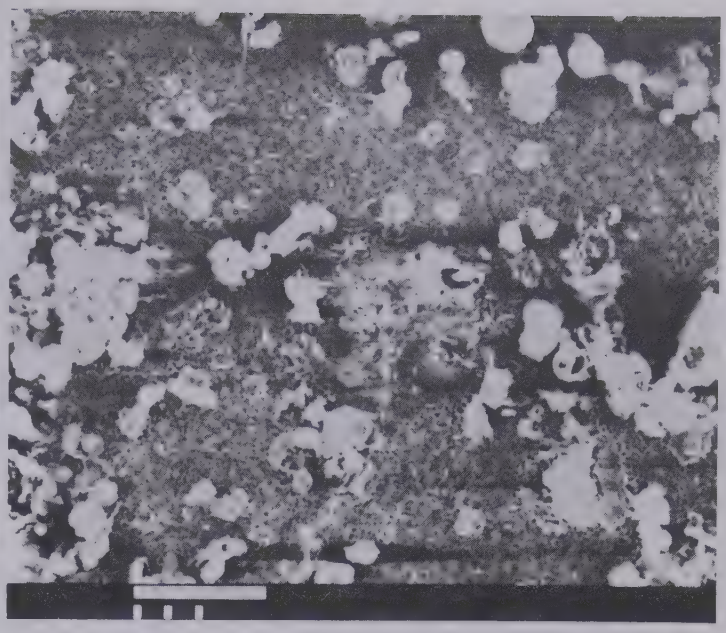


(e) spectre d'émission X sur les cristaux en forme d'aiguille fermés après essai à 900°C pendant 96 heures.

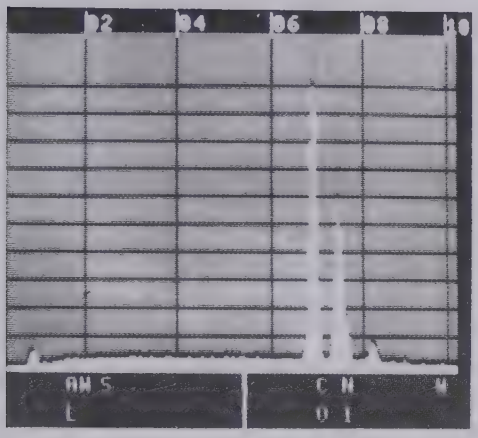
Figure IV - 6. Alliage matrice corrodé à 900°C.



(a)



(b)



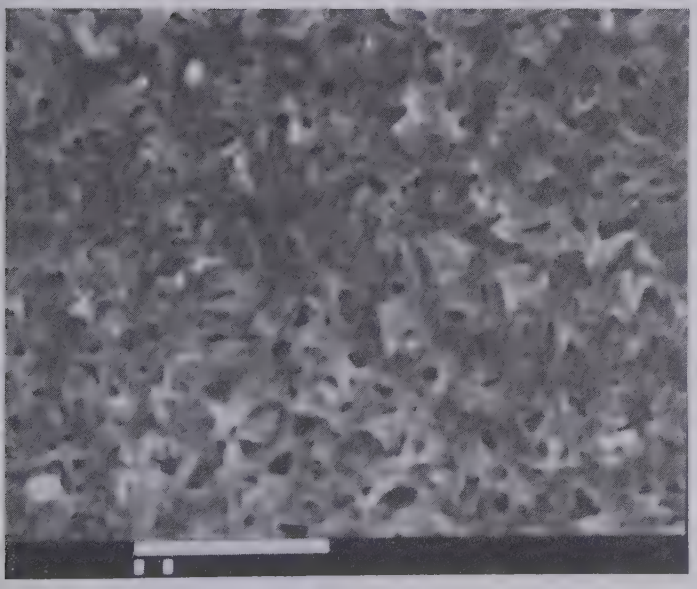
(c)

Figure IV - 7. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 800°C :

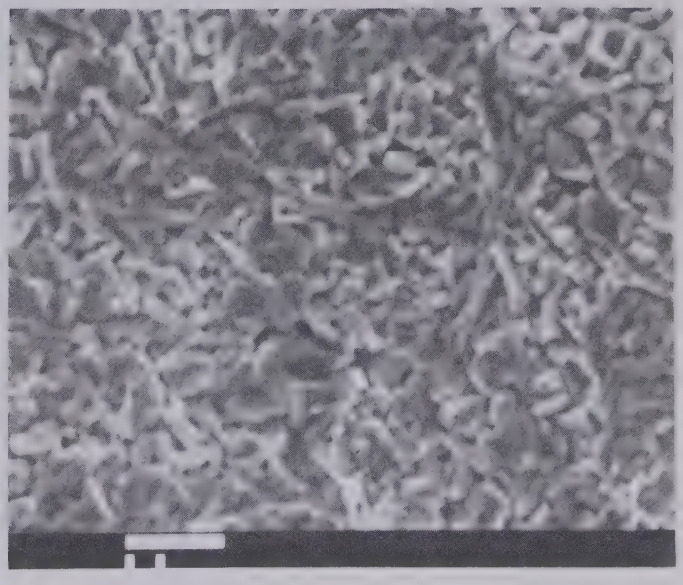
(a) pendant 4 heures (x 90)

(b) pendant 64 heures (x180)

(c) spectre d'émission X d'une zone claire.



(a)



(b)

Figure IV - 8. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 800°C :

(a) pendant 24 heures (x 2 500)

(b) pendant 96 heures (x 1 300).

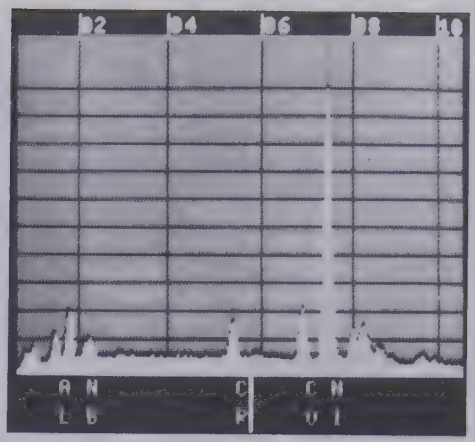
En revanche, on observe fréquemment, dans les zones adjacentes aux boursoufflures, une couche d'aspect cristallin qui devient de plus en plus compacte, au fur et à mesure que la durée d'essai augmente (Figure IV.8a-b). De plus, l'aspect macroscopique est généralement homogène, quelques écaillages sont observés pour les durées d'essai élevées, l'écaillage devenant plus important lorsque la durée d'essai augmente.

Les couches non écaillées sont généralement d'une couleur grise relativement homogène, au contraire les zones écaillées sont de couleur bleueou verte, la teinte semblant être fonction de l'importance de l'écaillage. Ces zones écaillées sont généralement d'aspect uniforme (Figure IV.9a) la microanalyse X permet de détecter la présence des principaux éléments d'addition (Al, Mo, W, Nb, Cr) et parfois des éléments Na et S (Figure IV.9b).

A 900°C, l'aspect des échantillons après corrosion est très différent, en outre les couches présentent toujours des traces d'un écaillage important (Figure IV.10). Dans les zones non écaillées, (Figure IV.11a), les couches sont formées de gros cristaux irréguliers, la microanalyse X montre que les éléments Ni et Co sont majoritaires, seuls les éléments Al et Nb (ou Mo) sont également présents en quantité beaucoup plus faible (Figure IV.11b).

L'aspect superficiel des zones écaillées varient en fonction de l'amplitude de l'écaillage. Les structures les plus typiques sont illustrées par les figures IV.12a-b ; ces différences de structure s'accompagnent également d'une modification de la composition superficielle (Figure IV.12c-d), et notamment d'un net enrichissement en Cr et Al, dans les zones où les couches écaillées sont les plus épaisses. On notera dans les deux cas, la présence de sodium, alors que la présence de soufre n'est pas détectée.

(a) Zone écaillée (x 625)

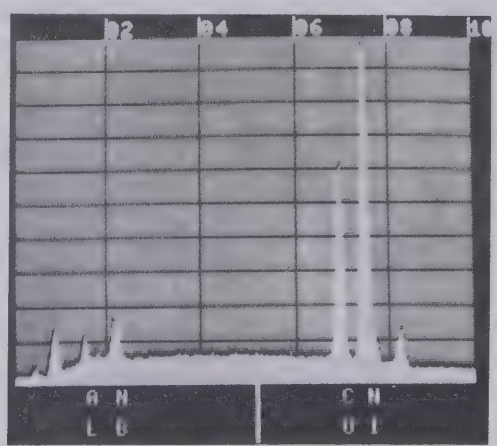


(b) Spectre d'émission X correspondant

Figure IV - 9. CoTaC 744 ; sens longitudinal, corrodé à 800°C pendant 196 heures.

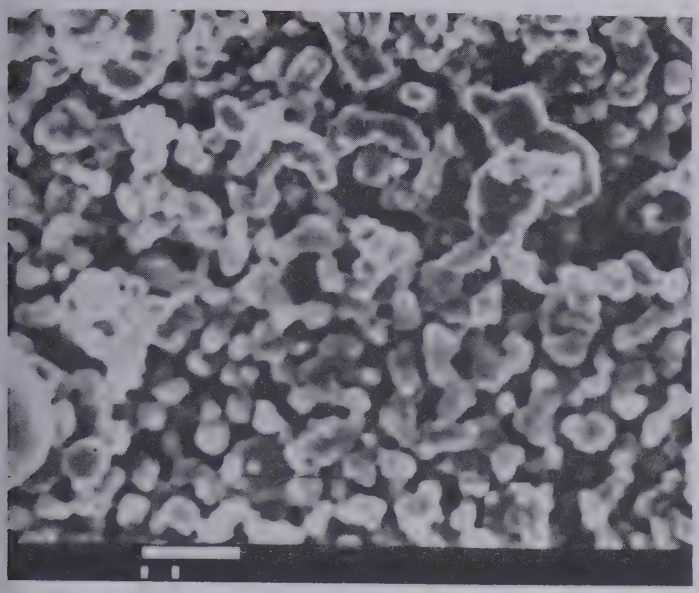
Figure IV - 10. CoTaC 744 ; sens longitudinal, corrodé à 900°C pendant 4 heures (x 75)

(a) Zone non écaillée (x 800)

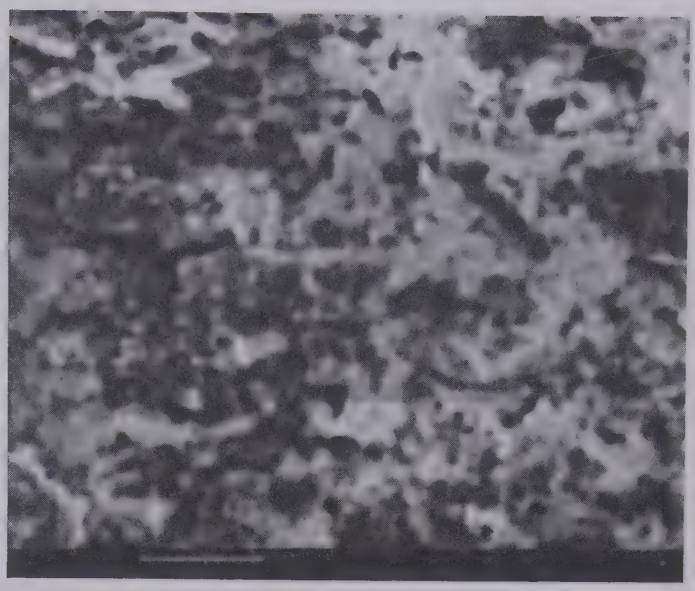


(b) Spectre d'émission X correspondant

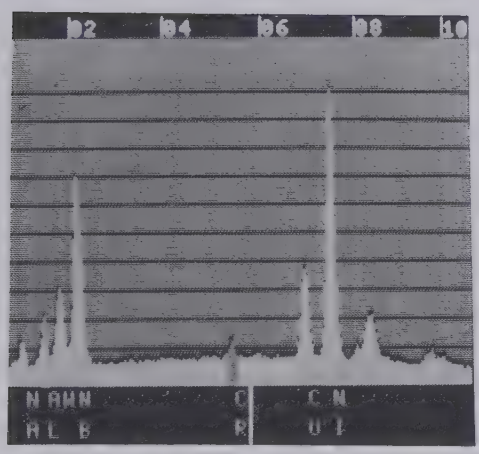
Figure IV - 11. CoTaC 744 ; sens longitudinal, corrodé à 900°C pendant 64 heures.



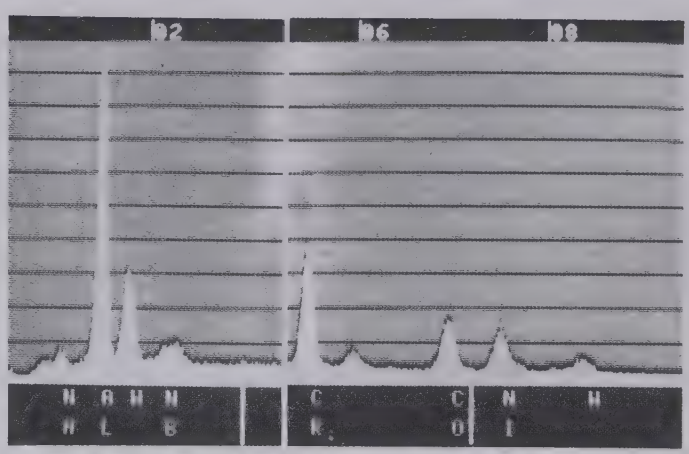
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV - 12. CoTaC 744 ; sens longitudinal, corrodé à 900°C :

(a) pendant 96 heures, zone d'écaillage superficiel (x 1 250)

(b) pendant 4 heures, zone d'écaillage plus profondes (x 1 650)

(c) spectre d'émission X correspondant à la Figure IV - 12a.

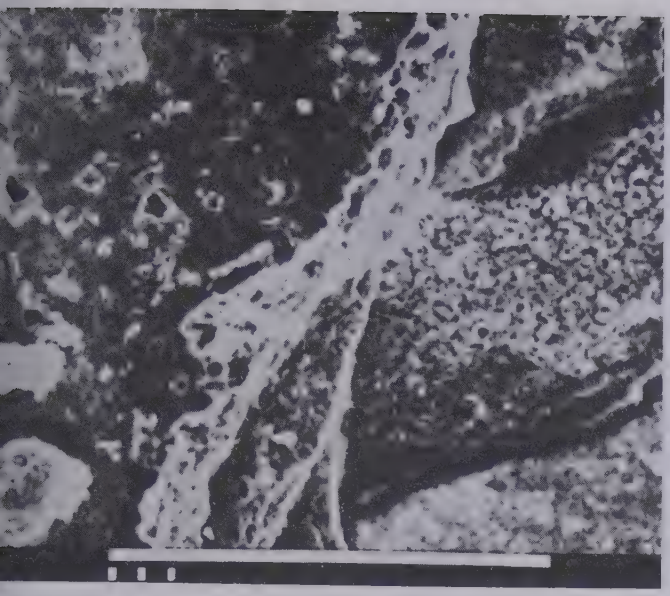
(d) spectre d'émission X correspondant à la Figure IV - 12b.

IV.2.3. - CoTaC 744. SENS TRANSVERSAL.

Les observations effectuées sur les échantillons de sens transversal sont peu différentes des observations précédentes. Toutefois, les couches formées paraissent plus sensibles à l'écaillage ; les zones écaillées sont d'ailleurs, en règle générale d'étendue plus importante. La figure IV.13 montre que les couches ont une structure feuilletée et que l'écaillage peut affecter un ou plusieurs feuillets.

A 800°C, on observe toujours la présence de boursoufflures plus claires, très nettement fissurées (Figure IV.14), la microanalyse X indique que les éléments Ni et Co sont majoritaires, une faible quantité d'aluminium étant seulement détectée à l'aplomb des boursoufflures. Les zones où la couche externe est écaillée, présentent des aspects différents selon la profondeur de l'écaillage (Figures IV.15a-b), évoluant peu avec la durée d'essai, une différence dans la composition superficielle est également notée, on constate un enrichissement en Cr et Al lorsque l'écaillage est le plus profond (Figure IV.15c).

A 900°C, l'écaillage est encore plus important (Figure IV.16a). Les structures les plus typiques sont semblables à celles observées dans le cas des échantillons de sens longitudinal (Figure IV.16b-c), une modification semblable de la composition superficielle est également observée (Figure IV.16d-e). Toutefois, la présence de sodium n'est pas détectée, le soufre étant parfois présent dans les zones où l'écaillage est le plus important.



gure IV - 13. CoTaC 744, sens transversal.
Echantillon corrodé à 800°C pendant 196 heures (x 575).

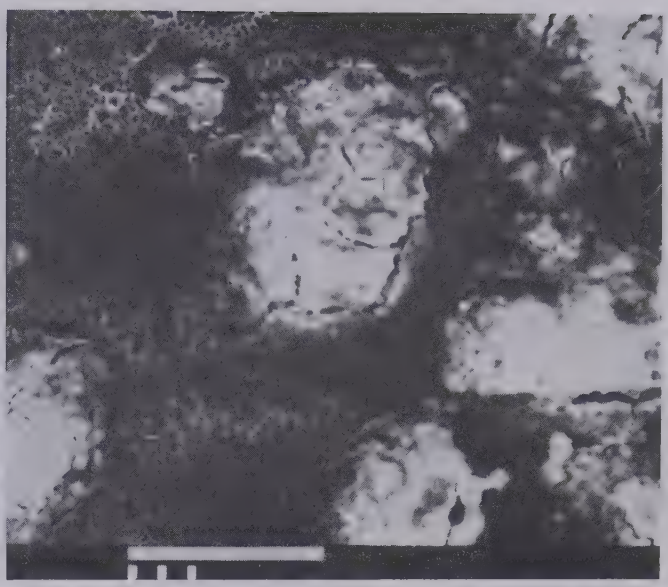
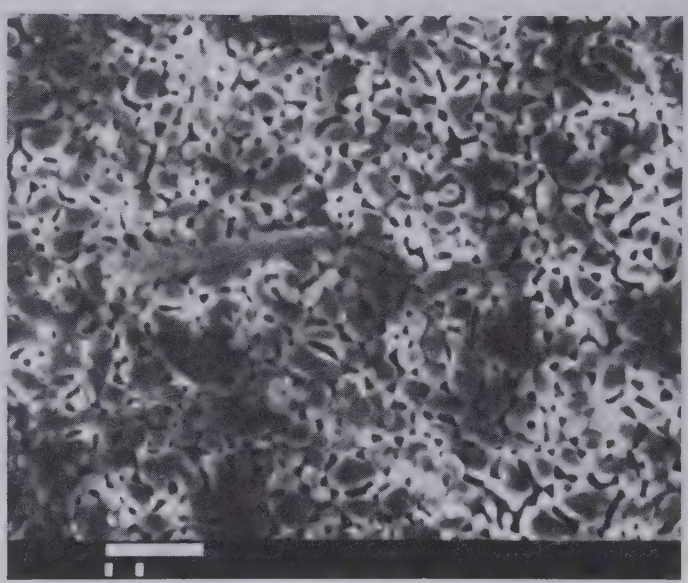
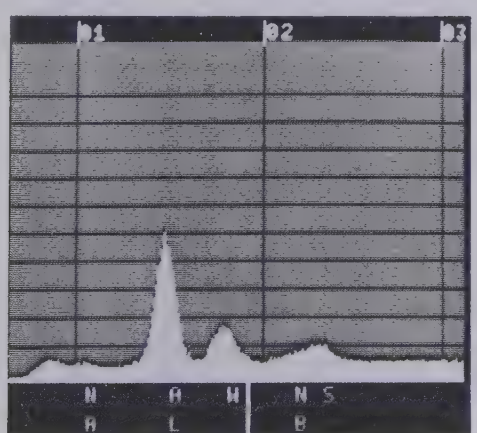


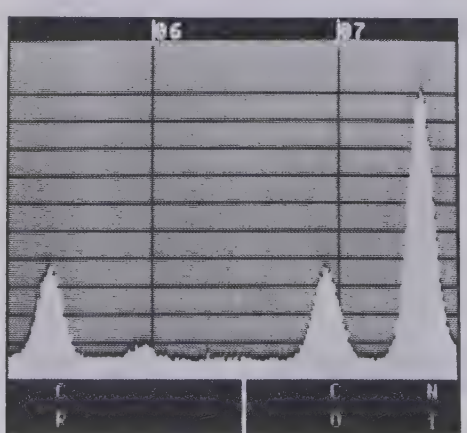
Figure IV - 14. CoTaC 744, sens transversal.
Echantillon corrodé à 800°C pendant 16 heures (x 255).

(a) pendant 4 heures (x 380).



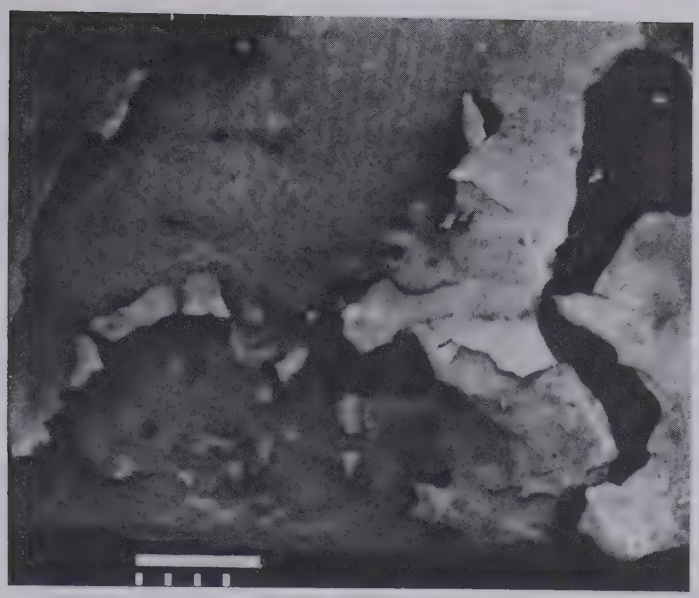
(b) pendant 196 heures (x 1 250).



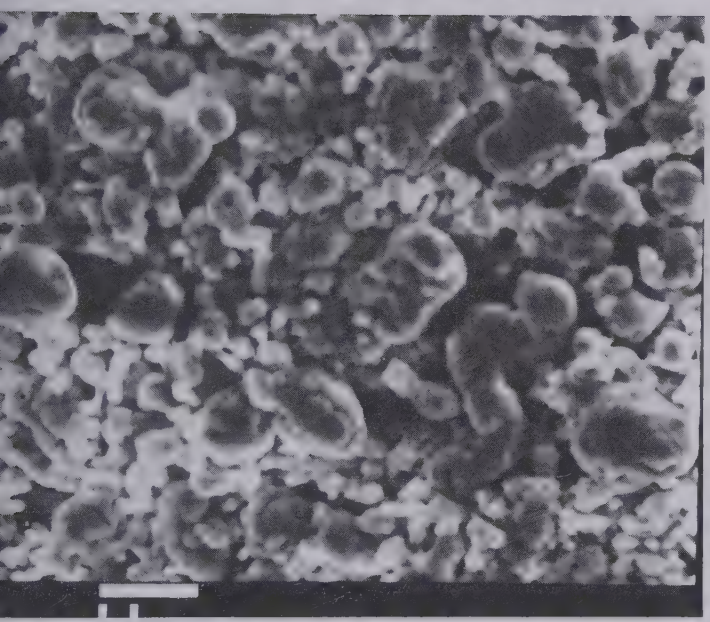


(c) spectre d'émission X correspondant à la figure IV - 15a.

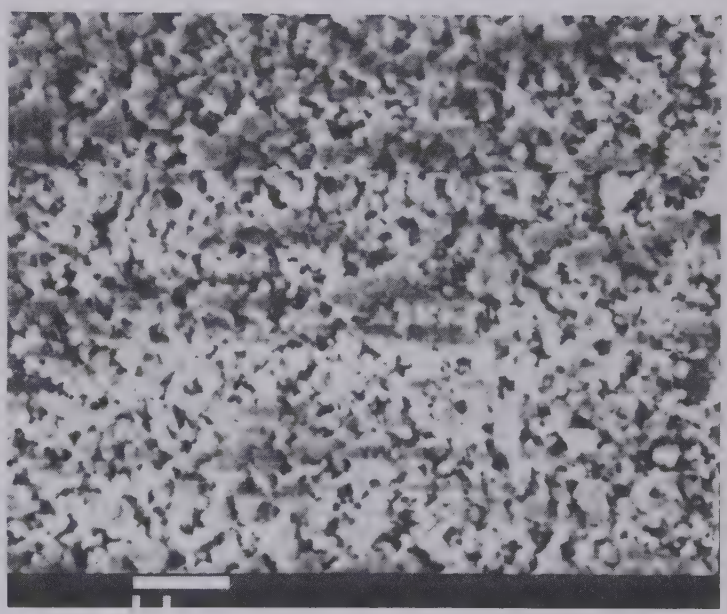
Figure IV - 15. CoTaC 744, sens transversal, corrodé à 800°C.



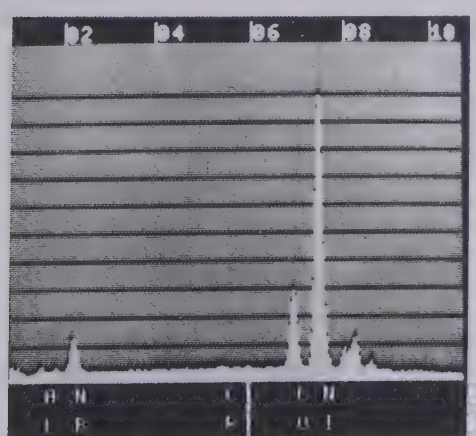
(a) Vue d'ensemble (x 16)



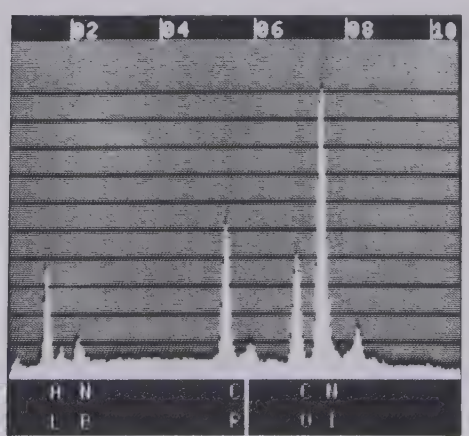
(b) Zone d'écaillage superficielle (x 1 250)



(c) Zone d'écaillage plus profond (x 1 250)



(d) Spectre d'émission X correspondant à la Figure IV - 16b.



(e) Spectre d'émission X correspondant à la Figure IV - 16c.

Figure IV - 16. CoTaC 744, sens transversal, corrodé à 900°C pendant 96 heures.

IV.3. - COMPOSITION DES COUCHES DE CORROSION.

Le dépouillement des diagrammes de diffraction des rayons X est rendu plus complexe du fait des modifications structurales qui affectent le dépôt de Na_2SO_4. En effet, Na_2SO_4 possède plusieurs variétés allotropiques stables et métastables [64] dont les domaines d'existence et les températures de transformation peuvent être modifiés par la présence d'éléments en solution.

Ainsi, parmi les pics de diffraction qui peuvent être attribués à la présence de Na_2SO_4 résiduel, certains correspondent à la forme normale à basse température (thénardite) d'autres à une forme métastable de structure orthorhombique ($a = 5,592$ Å, $b = 8,926$ Å, $c = 6,953$ Å) dont la vitesse de transformation est très faible [65].

Par ailleurs, la fragilité des couches de corrosion n'a pas permis d'effectuer des abrasions successives en vue de mieux caractériser la composition de ces couches ; de plus l'écaillage intervenu au cours des essais ou du refroidissement des échantillons ne permet pas de définir correctement la position des composés détectés au sein des couches.

Dans tous les cas, il est apparu que le constituant majeur, notamment pour les durées d'essai les plus courtes est la solution solide (Ni, Co)O.

Dans le cas des échantillons d'alliage matrice, quelques pics peuvent être attribués à l'oxyde mixte Ni WO_4 et aux oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3.

Dans le cas des échantillons de CoTaC 744, le constituant majoritaire reste la solution solide (Ni, Co). Outre les oxydes Cr_2O_3 et Al_2O_3, la présence des sulfures CrS et Ni_3S_2 a été également détectée ainsi que celle de l'oxyde Nb_2O_5 et du sulfure Nb_3S_4.

Toutefois, dans tous les cas, plusieurs pics n'ont pu être attribués. De plus, on observe effectivement une évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température et de la durée d'essai ; cette évolution semble toutefois très erratique et ne paraît pas pouvoir être décrite de façon simple.

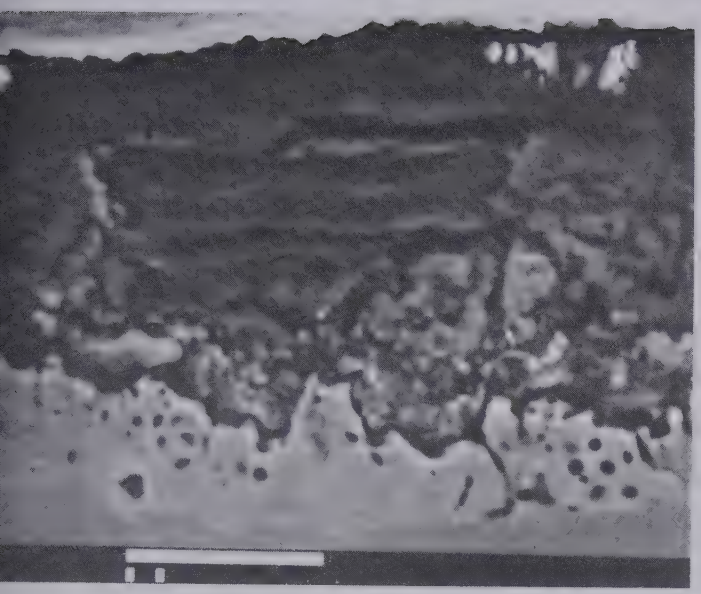
—

IV.4. - EXAMENS METALLOGRAPHIQUES EN COUPE.

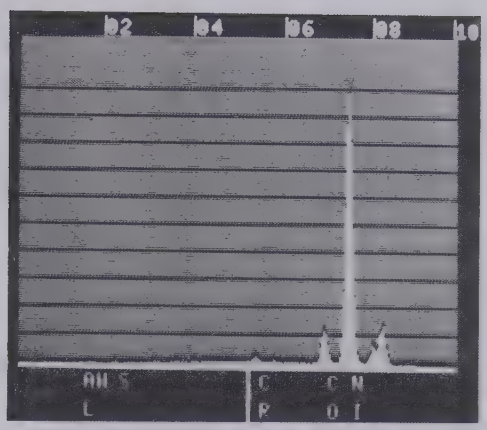
Les examens métallographiques en coupe ont été extrêmement délicats à effectuer du fait de la très grande fragilité des coupes formées. Dans de très nombreux cas, même en effectuant au préalable un revêtement électrolytique de Ni sur les échantillons, les couches externes ont été détruites au cours de la préparation et parfois, les couches internes ont été partiellement écaillées. De ce fait, il ne s'est pas avéré possible de définir la cinétique de croissance des couches. Il conviendrait, à cet égard, d'établir un protocole expérimental permettant de conserver aux couches de corrosion leur intégrité car la connaissance des cinétiques de croissance de ces couches, notamment de la cinétique de croissance des couches internes, permettrait de mieux appréhender le rôle des processus de diffusion interfaciale, qui seront étudiés ultérieurement.

IV.4.1. - ALLIAGE MATRICE.

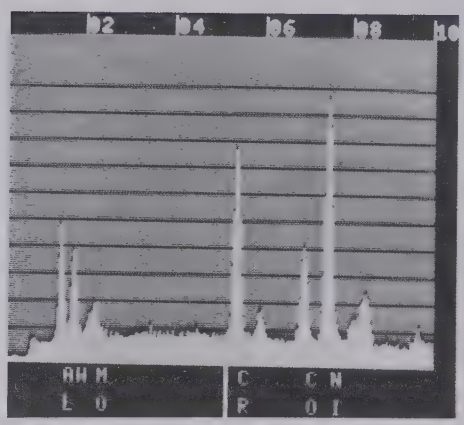
Les couches formées sur l'alliage matrice à 800°C sont irrégulières et de structure apparamment très complexe (Figure IV.17a). La répartition des éléments dans ces couches confirme les observations précédentes ; il apparaît que la couche la plus externe ne contient que les éléments Ni et Co (Figure IV.17b) alors que dans la zone proche de l'interface couche-alliage, la concentration des éléments Al, W et Cr augmente notablement (Figure IV.17c). On notera que la zone d'attaque interne est peu étendue et se limite à la présence de



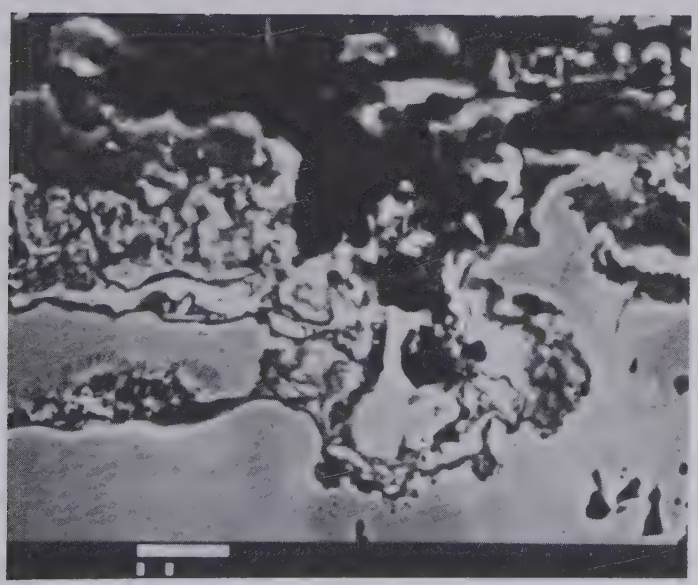
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV - 17. Alliage matrice corrodé à 800°C

(a) pendant 4 heures (x 2 500)
(b) spectre d'émission X de la zone externe
(c) spectre d'émission X de la zone interne
(d) pendant 64 heures (x 1 200)

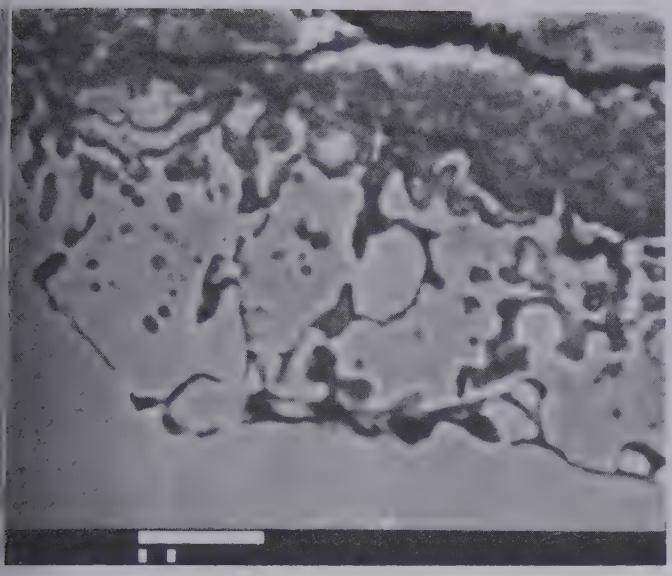
quelques précipités de sulfure, vraisemblablement Ni_3S_2, dans la zone appauvrie en précipités γ'. Lorsque la durée d'oxydation augmente, cette zone d'attaque interne a une structure plus complexe, probablement due à une attaque préférentielle des joints de grain (Figure IV.17d).

Après essai à 900°C, la couche externe présente un aspect feuilleté qui s'accentue avec la durée d'essai (Figure IV.18a-b). La zone d'attaque interne est généralement irrégulière (Figure IV.18c) ; on notera que les précipités de sulfures se forment toujours dans la zone appauvrie en précipité γ' et à une profondeur relativement importante par rapport à l'interface. La microanalyse X conduit à des résultats semblables à ceux précédemment obtenus, l'enrichissement en Cr et Al de la couche de corrosion près de l'interface couche-alliage étant cependant encore plus prononcé (Figure IV.18d) ; ces examens indiquent également que les précipités de sulfure ne contiennent pas de Cr, ils sont au contraire, enrichis en Al (Figure IV.18e).

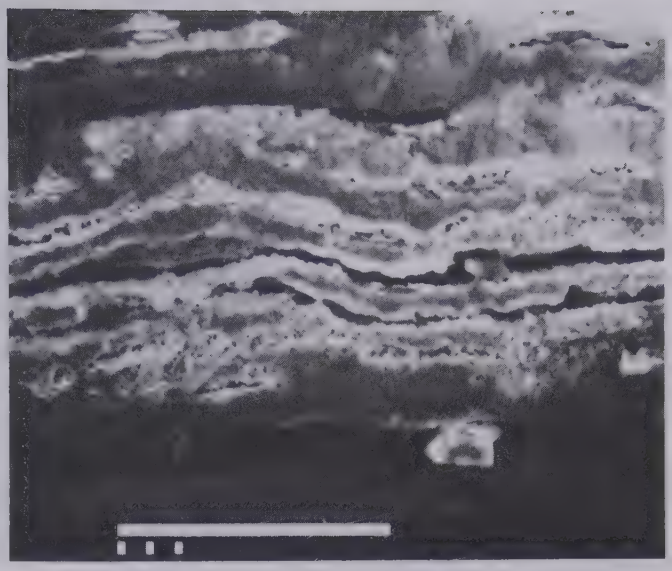
IV.4.2. - CoTaC 744 : SENS LONGITUDINAL.

Les figures IV.19a-c montrent que la structure des couches de corrosion formées à 800°C sur les échantillons de CoTaC 744 de sens longitudinal, évolue peu en fonction de la durée d'oxydation. Toutefois, il convient de remarquer que ces couches sont généralement irrégulières et incomplètes.

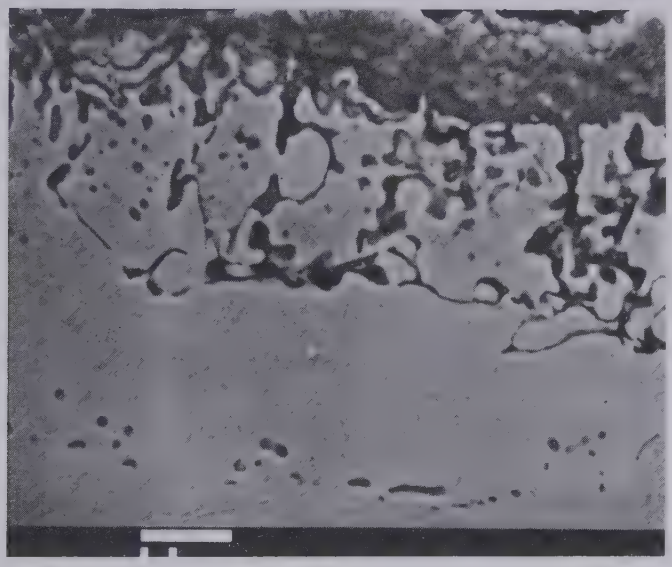
La répartition des éléments dans ces couches est bien illustrée par les images X correspondantes (Figures IV.19 d-i) correspondant à un échantillon oxydé durant 96 heures. On note un net enrichissement en Co de la couche la plus externe, l'élément Ni étant réparti sur l'ensemble de la couche à l'exception des zones enrichies en Cr et Al situé près de l'interface couche-zone de sulfuration interne. Par ailleurs,



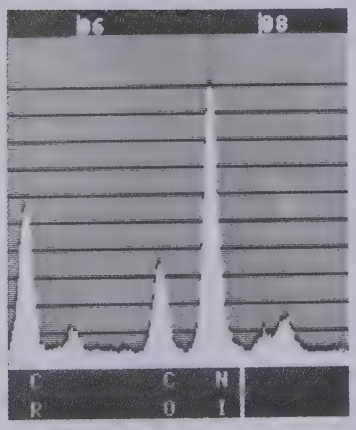
(a) pendant 4 heures (x 1 600)



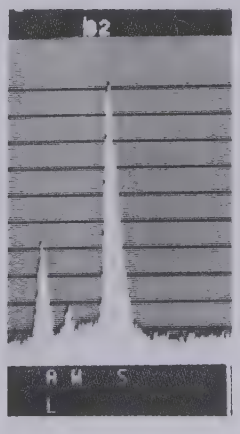
(b) pendant 196 heures (x 360)

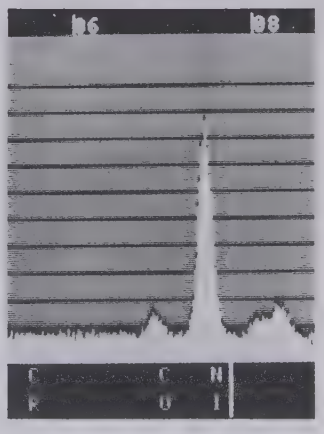


(c) pendant 64 heures (x 1 200)



(d) spectre d'émission X de la zone interne proche de l'interface avec l'alliage.

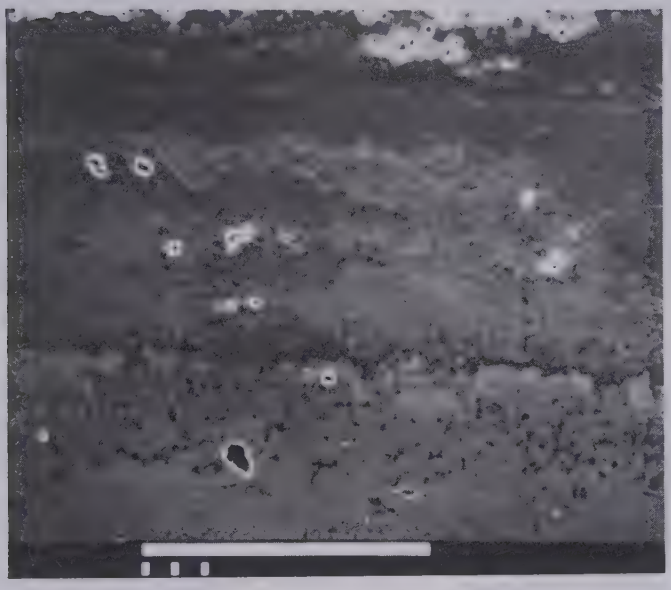




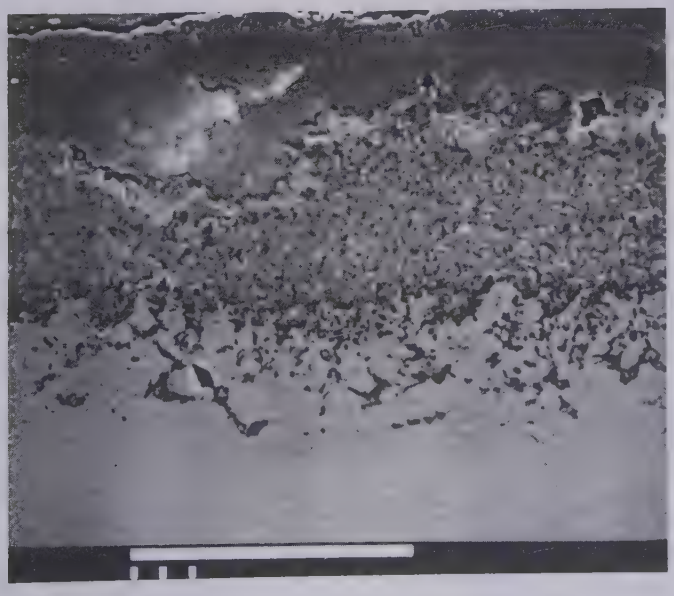
(e) spectre d'émission X d'un précipité de sulfure.

Figure IV - 18. Alliage matrice corrodé à 900°C.

(a) pendant 4 heures (x 1 650)



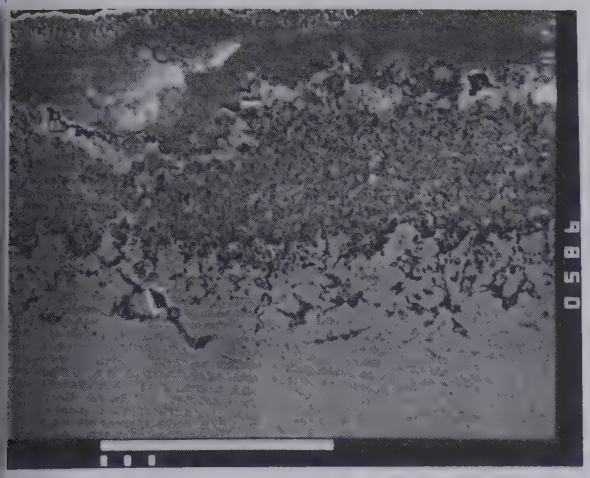
(b) pendant 64 heures (x 360)



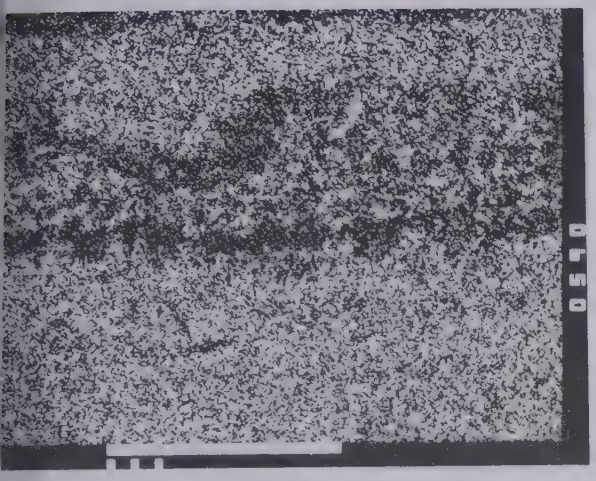
(c) pendant 96 heures (x 370)

Figure IV - 19. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 800°C.

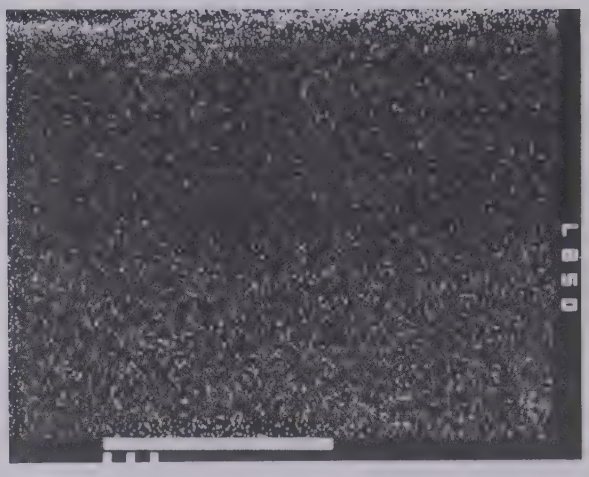
Suite de la Figure IV - 19



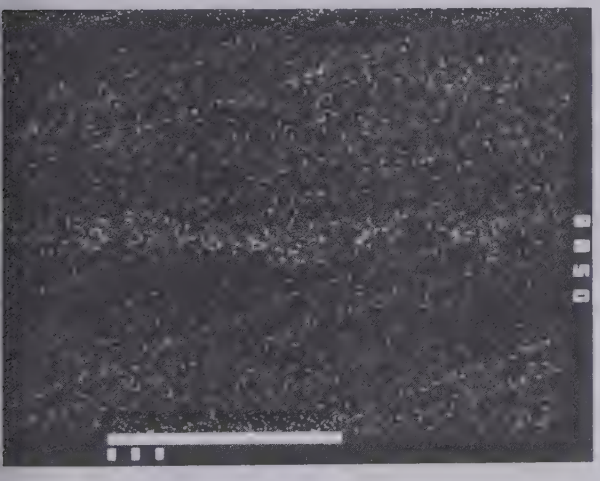
(c) pendant 96 heures (x 300)



(d) image X du Ni

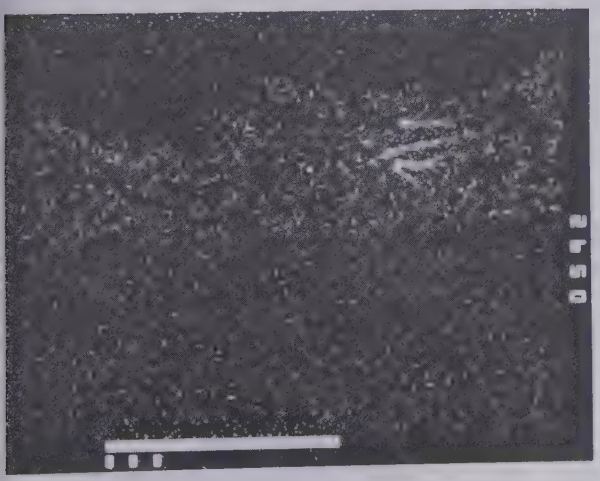


(e) image X du Co



(f) image X du Cr

(g) image X du Al



(h) image X du W

(i) image X du S

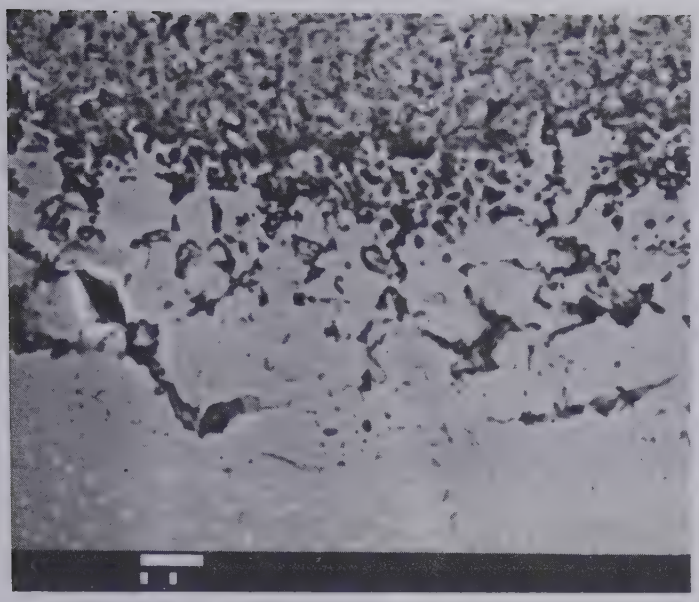
il apparaît une ségrégation de tungstène dans la couche sous jacente à la couche la plus externe enrichie en Ni et Co. Enfin on remarque que le soufre peut être détecté dans la zone d'attaque interne et dans la zone où l'élément W paraît ségréger.

La différence majeure par rapport à la structure des couches formées sur l'alliage matrice réside dans une plus forte densité de sulfures formés dans la zone appauvrie en précipités γ' et au niveau des joints de grain (Figure IV.20a). Deux types distincts de sulfures sont formés, correspondant soit à des sulfures internes de Cr (Figure IV.20b) soit à la sulfuration des fibres de NbC (Figure IV.20c) ; à cet égard, on notera qu'aucune fibre de NbC ne peut être détectée dans la zone appauvrie en γ'.

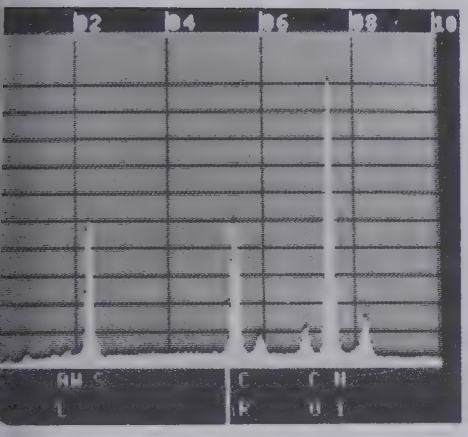
A 900°C, il n'a jamais été possible d'observer de couche externe riche en Ni ou Co. On observe dans tous les cas une zone de corrosion semblant correspondre à une zone d'attaque interne dont la structure est généralement complexe (Figure IV.21). Il semble que cette couche est en partie constituée de nickel métallique car elle présente après attaque électrolytique un aspect très poreux (Figure IV.22a) et contient moins de Ni et Co (Figure IV.22b).

La complexité de la structure de ces couches est bien illustrée par la figure IV.23a ; il semble que les zones les plus foncées correspondent à la présence d'allumine (Figure IV.23b), d'autres parties sont enrichies en Cr et Nb (Figure IV.23e), ce qui pourrait correspondre à la formation du spinelle $CrNbO_4$; enfin, les parties les plus claires sont enrichies en W, peut être S (ou Nb), des traces de Na pouvant être distinguées (Figure IV.23d).

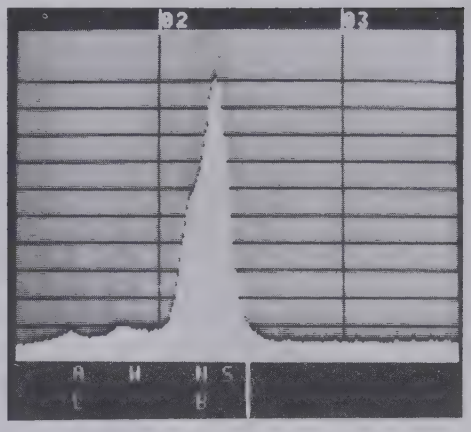
A l'interface avec l'alliage, on remarquera principalement une augmentation très sensible de la profondeur d'attaque et de sulfuration des joints de grain (Figure IV.24).



(a) détail de la zone de sulfuration interne (x 800)



b) spectre d'émission X d'un sulfure riche en Cr



(c) spectre d'émission X d'une fibre sulfurée

Figure IV - 20. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 800°C pendant 96 heures.

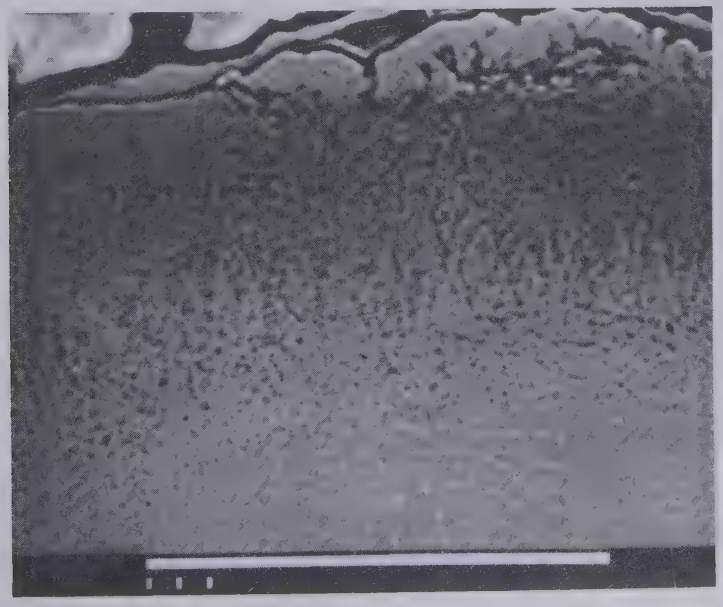
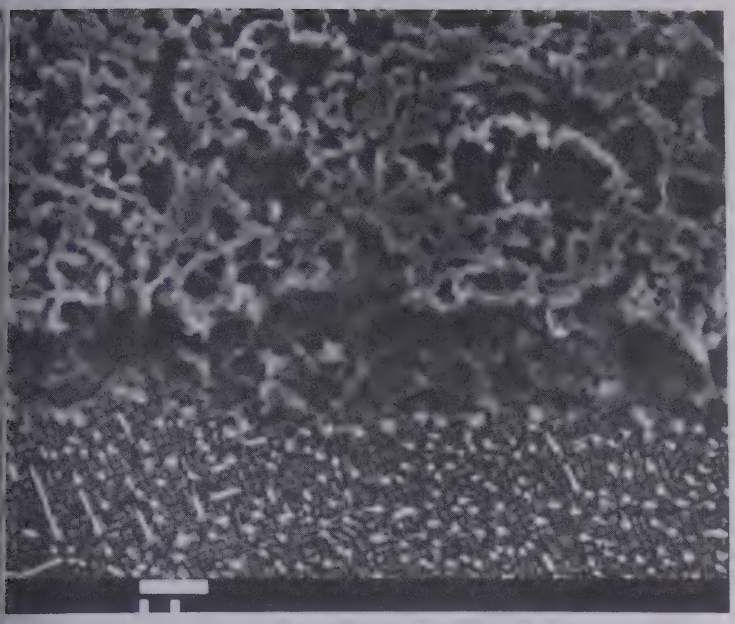
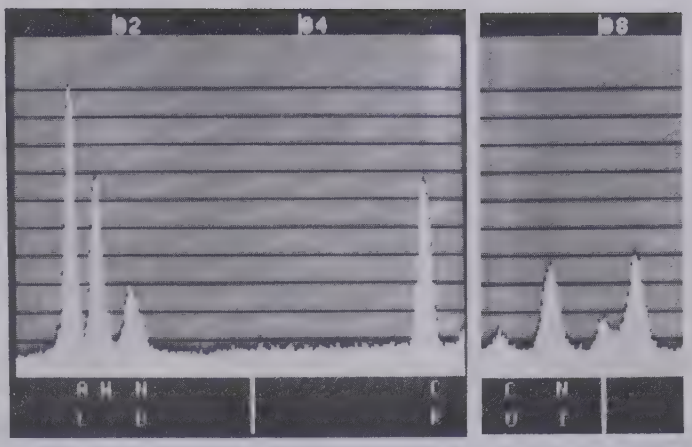


Figure IV - 21. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 900°C pendant 1 heure (x 600)

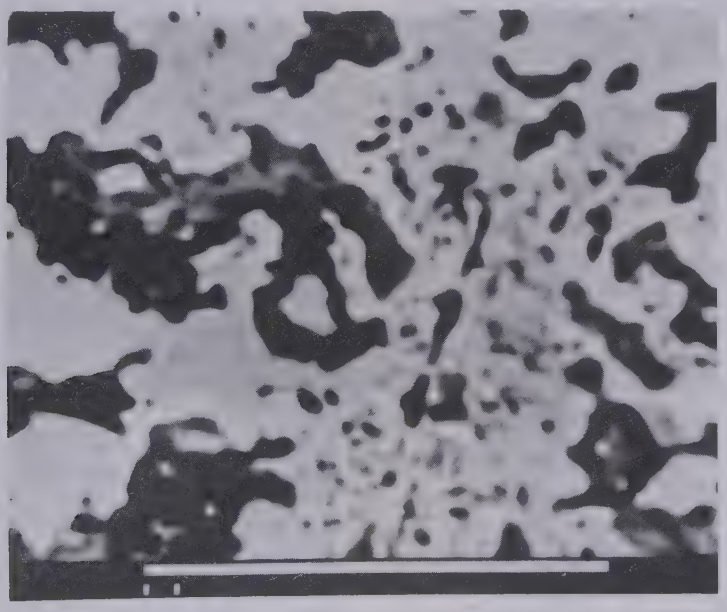




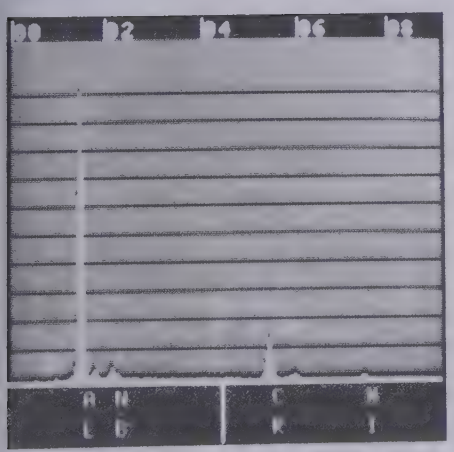
(b) spectre d'émission X de la couche interne

(a) vue de l'interface couche-alliage après attaque électrolytique (x 850)

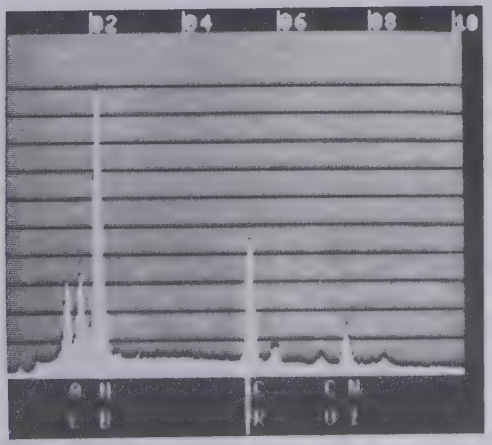
Figure IV - 22. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 900°C, pendant 196 heures.



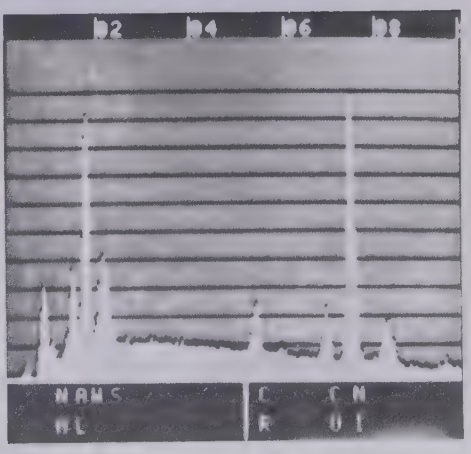
(a) vue de la couche de corrosion (x 6 000)



(b) spectre d'émission X de la zone foncée



(c) spectre d'émission X de la zone grise

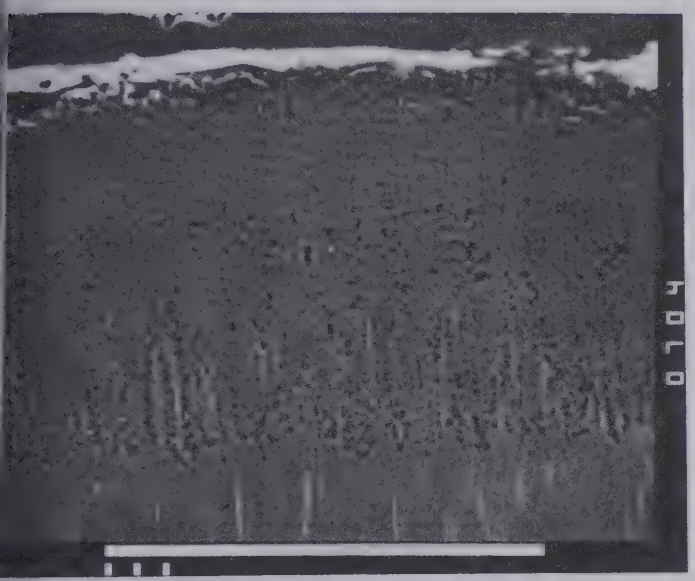


(d) spectre d'émission X de la zone claire

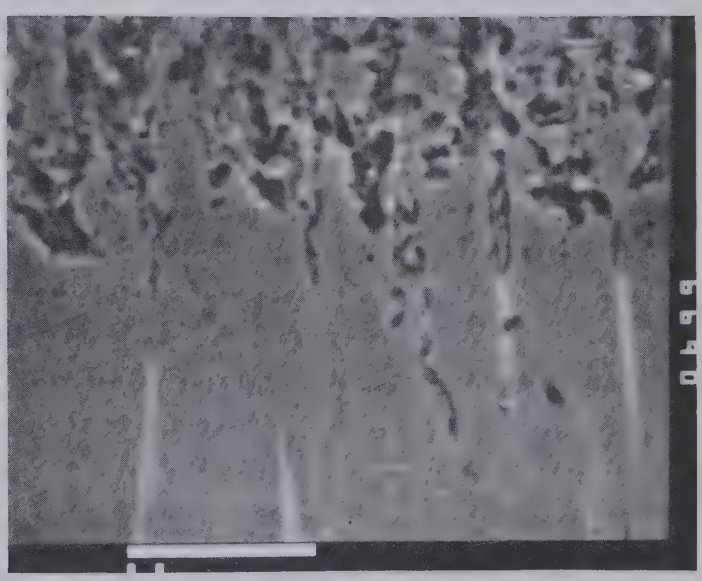
Figure IV - 23. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 900°C pendant 96 heures.

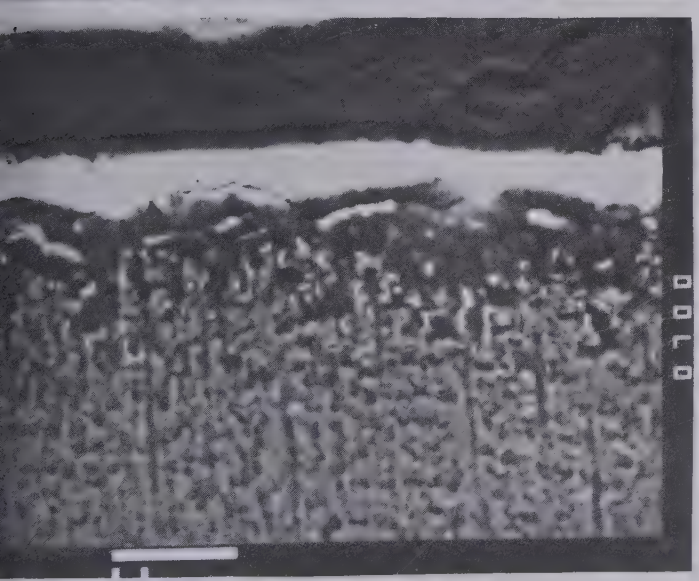
Figure IV - 24.

CoTaC 744, sens longitudinal corrodé à 900°C pendant 96 heures, interface alliage-couche (x 1 200)

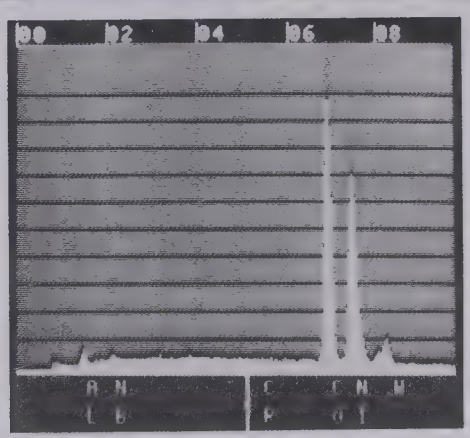


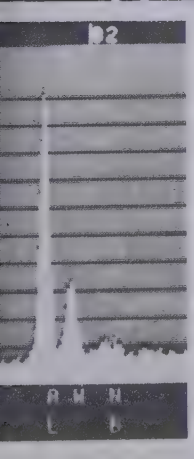
(b)





(d)





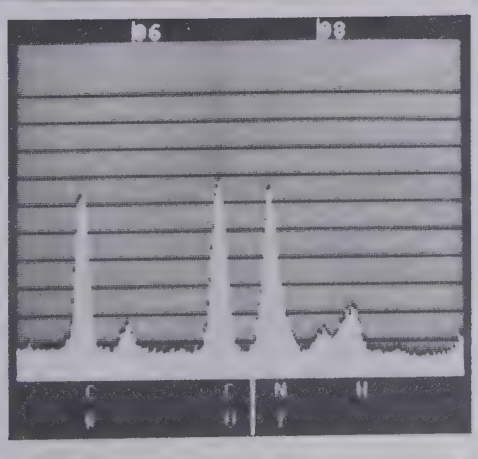


Figure IV - 25. CoTaC 744, sens transversal corrodé à 800°C pendant 4 heures.

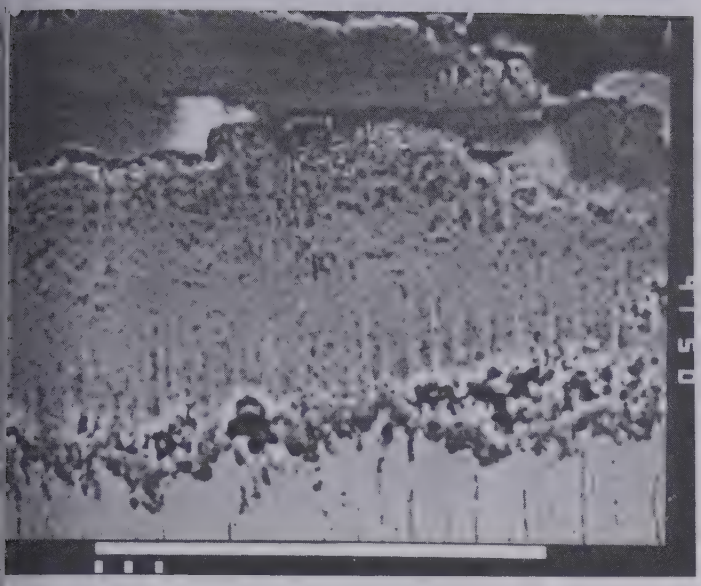
(a) vue d'ensemble de la couche (x 570)
(b) vue de l'interface couche-alliage (x 2500)
(c) vue de la couche externe (x 1 600)
(d) spectre d'émission X de la couche externe
(e) spectre d'émission X de la couche intermédiaire.

IV.4.3. - CoTaC 744 - SENS TRANSVERSAL.

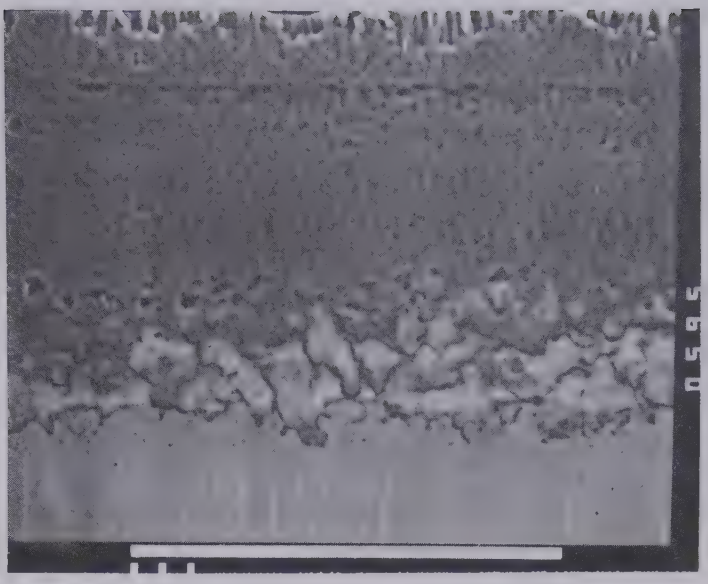
Lors des premiers stades de la corrosion des échantillons de sens transversal, la structure de la couche formée est très particulière et semble très nettement correspondre à une attaque préférentielle des fibres de NbC (Figure IV.25a), comme le confirme l'examen à plus fort grandissement de l'interface couche-alliage (Figure IV.25b). Cette zone d'attaque interne est surmontée d'une couche externe riche en Ni et Co et d'une couche intermédiaire enrichie en Al, Cr et W (Figure 25c-e).

Lorsque la durée d'oxydation augmente, la profondeur d'attaque évolue peu (Figure IV.26a-b). Il semble au contraire qu'il se forme à l'interface couche interne-alliage une sous-couche qui limite l'attaque interne et favorise une oxydation plus complète de la zone d'attaque interne. Ceci est bien illustré par la micrographie de la figure IV.26c qui montre une partie non encore oxydée de la zone d'attaque interne. La couche formée à l'interface avec l'alliage est très nettement enrichie en Cr (Figure IV.26d). Toutefois, on observe toujours, en avant de l'interface couche-alliage une pénétration importante de soufre le long des fibres de NbC (Figure IV.26e).

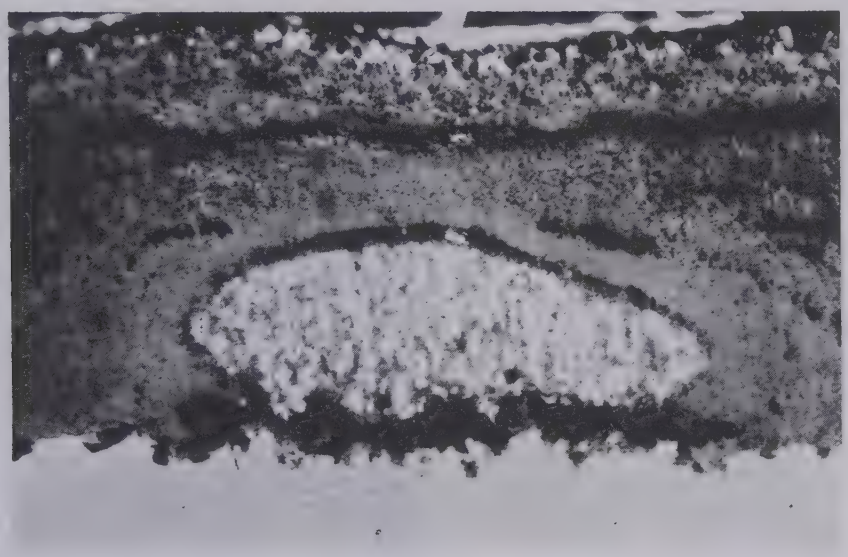
A 900°C, des observations semblables peuvent être effectuées (Figure IV.27a) cependant la sulfuration préférentielle des fibres est encore plus profonde (Figure IV.27b), l'attaque devenant très importante lorsque la durée augmente (Figure IV.28). Le phénomène observé à 800°C d'oxydation de la zone d'attaque interne, ne semble pas se produire, l'attaque se poursuivant et conduisant à des écaillages successifs de la couche de corrosion. Toutefois, on observe parfois la formation à l'interface couche-alliage d'un liseré très nettement enrichie en Al qui peut localement induire un ralentissement de la vitesse d'attaque (Figure IV.29a-b).



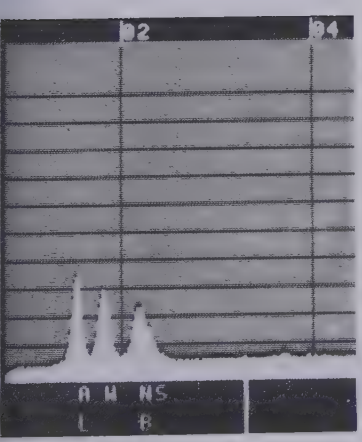
(a) pendant 64 heures (x 575)

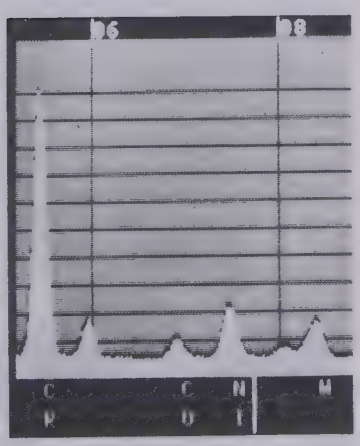


(b) pendant 96 heures (x 575)

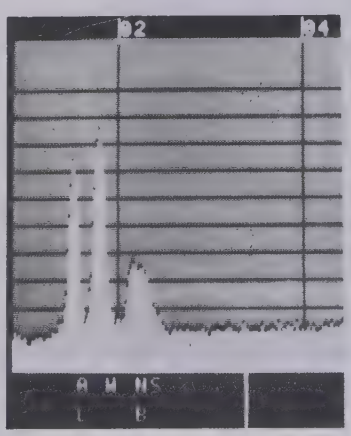


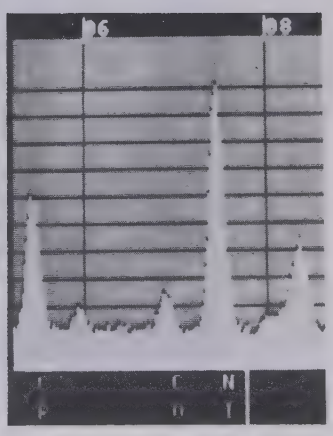
(c) pendant 64 heures (micro-optique x 480)





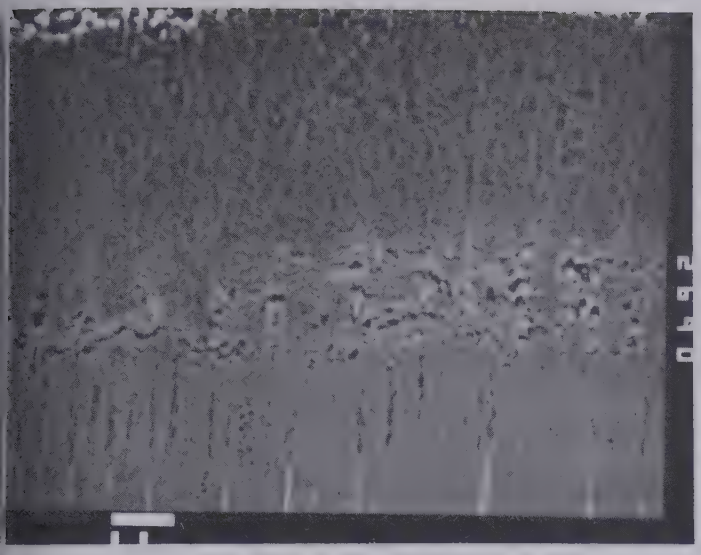
(d) spectre d'émission X à l'interface couche-alliage



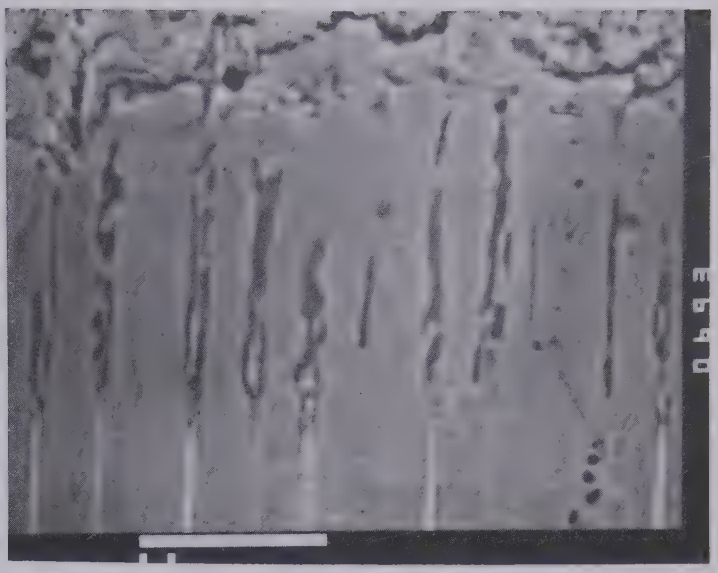


(e) sulfuration des fibres de NbC

Figure IV - 26. CoTaC 744, sens longitudinal, corrodé à 800°C.



(a) vue d'ensemble (x 800)



(b) vue de l'interface couche-alliage (x 2 400)

Figure IV - 27. CoTaC 744, sens transversal, corrodé à 900°C pendant 4 heures.

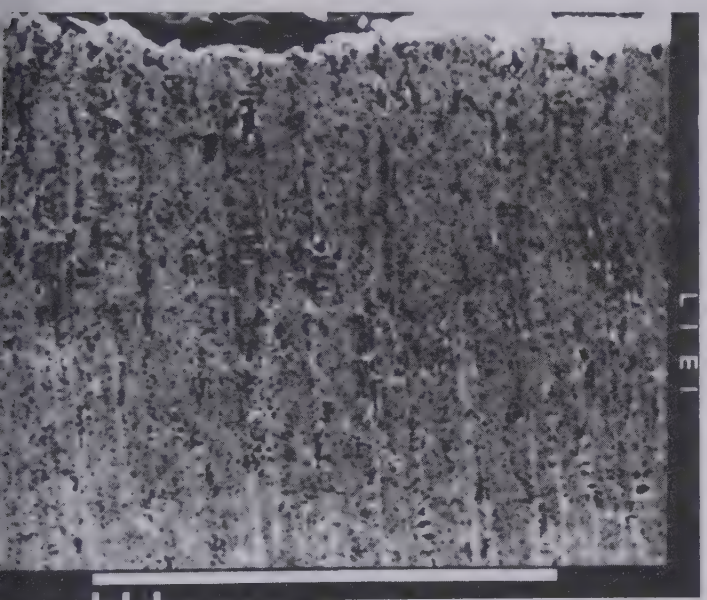
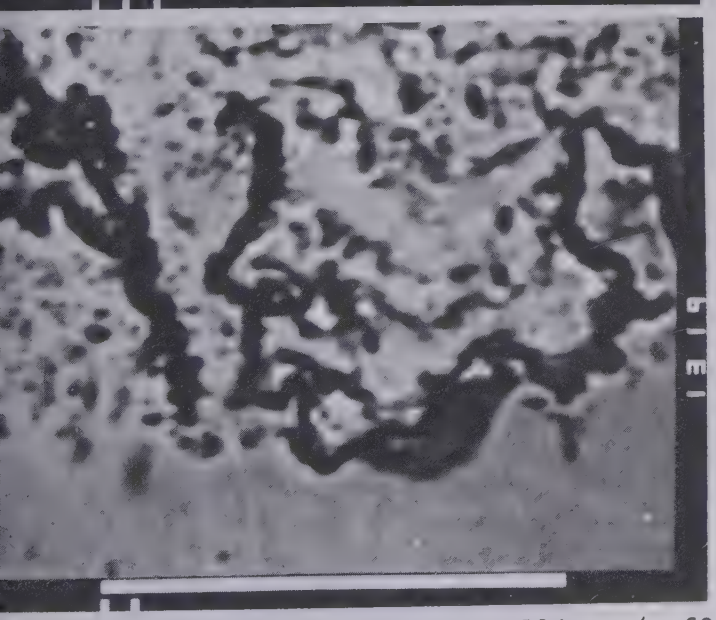
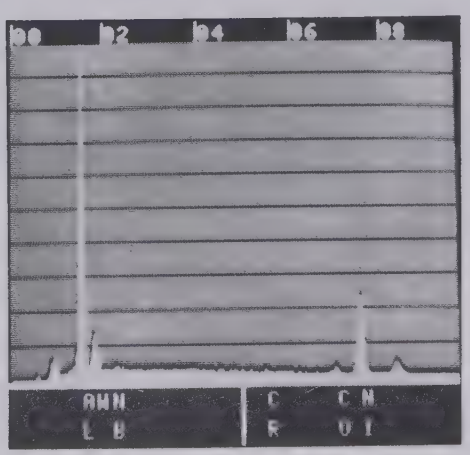


Figure IV - 28.

CoTaC 744, sens transversal, corrodé à 900°C pendant 24 heures. Vue partielle de la couche d'attaque interne (x 600).



(a) vue de l'interface couche-alliage (x 6000)



(b) spectre d'émission X au niveau du lisère formé.

Figure IV - 29. CoTaC 744, sens transversal, corrodé à 900°C pendant 24 heures.

IV.5. - EXAMENS COMPLEMENTAIRES.

IV.5.1. - CORROSION AVEC APPORT CONTINU DE Na_2SO_4 : SYSTEME DEAN

Les essais effectués à 800°C conduisent dans tous les cas à des structures semblables à celles obtenues dans le cas de l'oxydation, aussi bien en ce qui concerne l'aspect superficiel des échantillons que la structure métallographique des couches (Figure IV.30). Il est vraisemblable que la durée des essais n'a pas été suffisante pour obtenir un effet sensible, la quantité de sel déposé devant être trop faible.

A 900°C au contraire, l'attaque des échantillons paraît plus rapide et plus importante. L'aspect superficiel est généralement semblable à celui déjà observé au cours de nos essais. La différence la plus importante, est l'observation d'une très forte et très intense fissuration des échantillons (Figure IV.31a) qui se traduit par la destruction complète des échantillons pour les durées excédant 96 heures (Figure IV.31b).

Il apparaît donc que l'apport continu de Na_2SO_4 conduit à une attaque, à 900°C, beaucoup plus rapide.

IV.5.2. - EPROUVETTES TESTEES SUR BANC DE CORROSION TURBOMECA.

Les examens effectués sur des éprouvettes cylindriques de CoTaC 744 (l'axe du cyclindre est parallèle aux fibres) confirme quelques unes de nos observations.

En premier lieu, on constate sur l'éprouvette, testée à 800°C, la présence de sulfate de sodium à la surface des

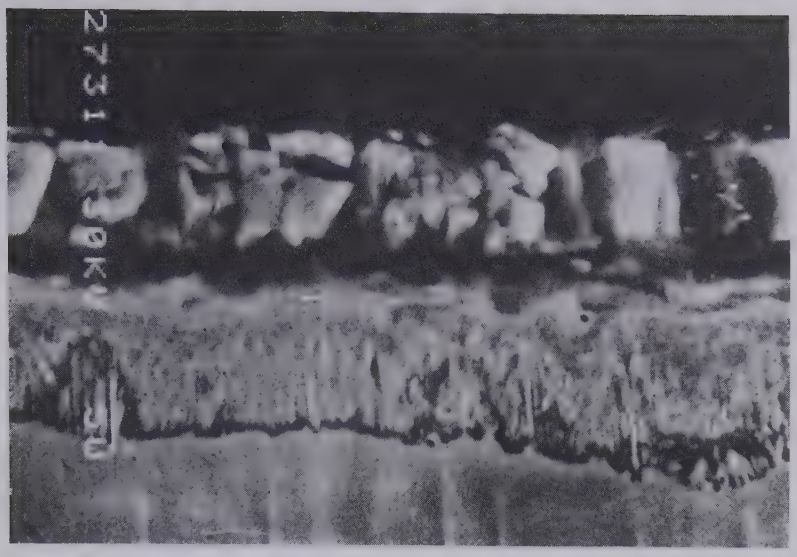
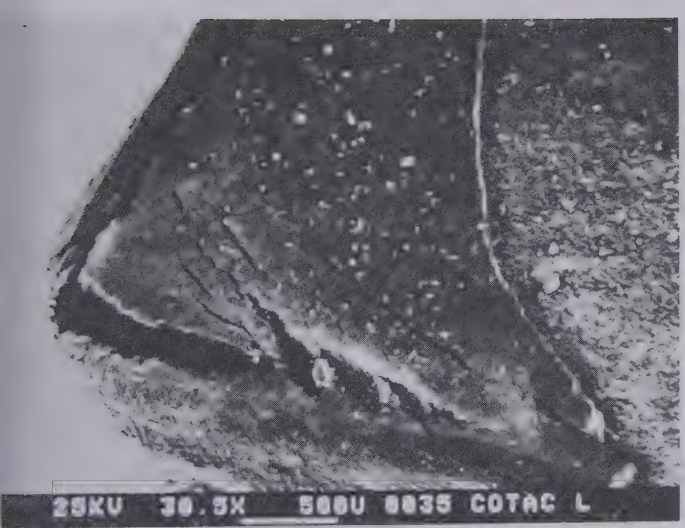
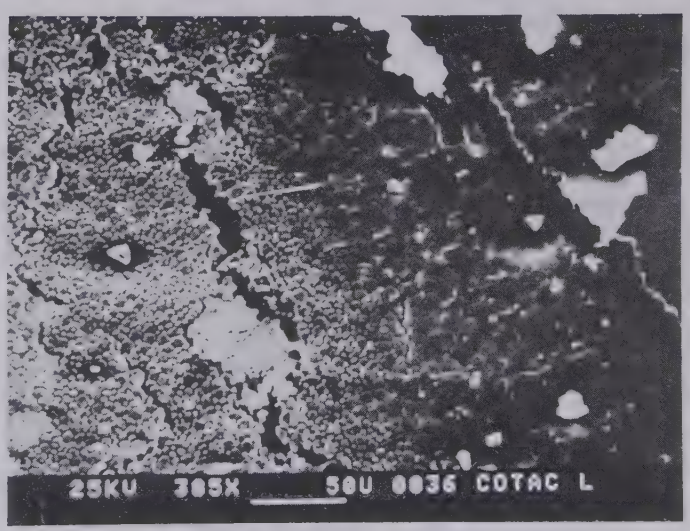


Figure IV - 30. CoTaC 744, sens transversal, essai de type Dean.
Température de l'échantillon : 800°C
Température de la source de $Na_2 SO_4$: 950°C
Durée de l'essai : 16 heures.



(a)



(b)

Figure IV - 31. CoTaC 744, sens transversal, essai de type Dean
Température de l'échantillon : 900°C
Température de la source de $Na_2 SO_4$: 1 050°C
Durée de l'essai : (a) 64 heures
(b) 96 heures

éprouvettes (Figures IV.32a-c). Ce dépôt présente des aspects différents (Figures IV.32b-c), pouvant provenir de surchauffes locales qui pourraient expliquer l'inhomogénéité de l'attaque de l'éprouvette (Figure IV.32a).

A 850°C, un aspect plus régulier est observé (Figure IV.33a), au contraire à 900°C, l'attaque paraît plus importante et les couches de corrosion s'écaillent très facilement (Figure IV.33b).

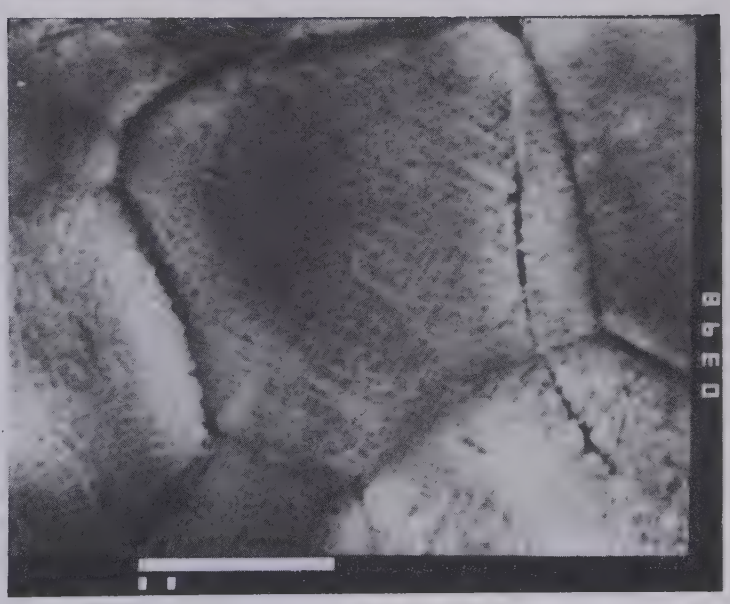
Les examens métallographiques sur une section des cylindres montrent qu'à 800°C, la structure est globalement semblable à celle observée dans le cas de nos essais (Figure IV.34a) et se caractérise par une couche externe épaisse et une sulfuration préférentielle des fibres et des joints de grain sous jacent à cette couche. A 900°C, la structure observée est sensiblement différente (Figures IV.34b-c), la couche formée est irrégulière, il est de même de la zone de sulfuration interne, du métal pouvant rester occlus dans la couche. L'attaque paraît, dans tous les cas, beaucoup plus importante que celle observée au cours de nos essais. Celà est très vraisemblablement dû d'une part, au cyclage thermique qui favorise la fissuration et l'écaillage des couches, d'autre part, à l'apport continu de Na_2SO_4 par les gaz de combustion.

Conclusions

L'ensemble des observations précédentes montre la complexité des phénomènes associés à la corrosion, en présence de Na_2SO_4 du CoTaC 744 et de l'alliage matrice qui en dérive. Cependant, ces résultats permettent surtout de constater que les fibres de NbC jouent un rôle prépondérant sur les processus d'attaque, du fait de leur grande affinité apparente pour le soufre. C'est pourquoi, avant d'aborder la discussion et l'interprétation des résultats précédents, il a semblé

(a) aspect général de la tête de l'éprouvette (x 12)

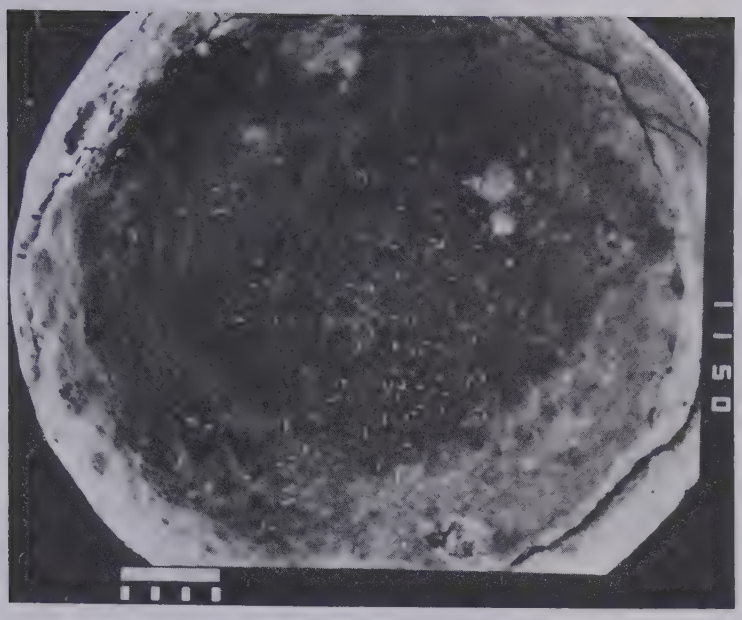
(b) x 400



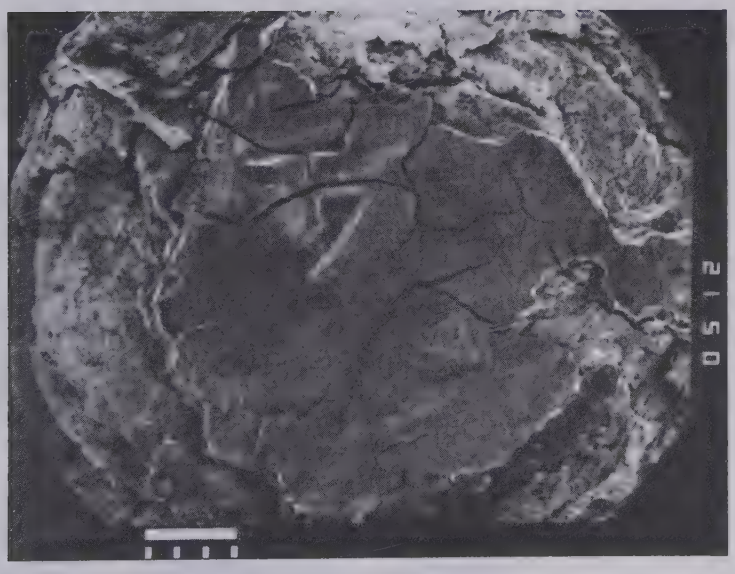
(c) x 2 700

Différents aspects du $Na_2 SO_4$ déposé.

Figure IV - 32. CoTaC 744, essai sur banc de corrosion Turboméca à 800°C, 150 cycles.



(a) après essai à 800°C, 50 cycles (x 12,5)

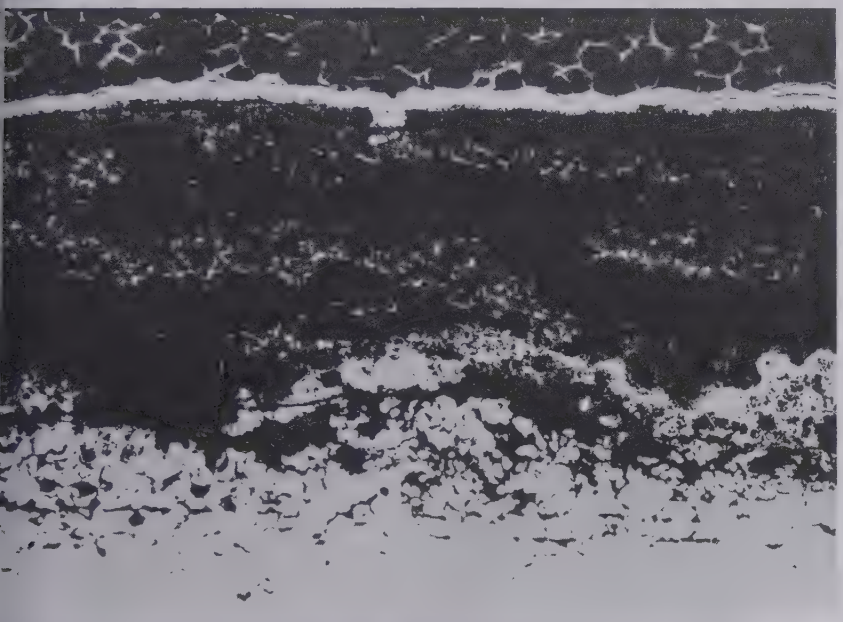


(b) après essai à 900°C, 50 cycles (x 12,5)

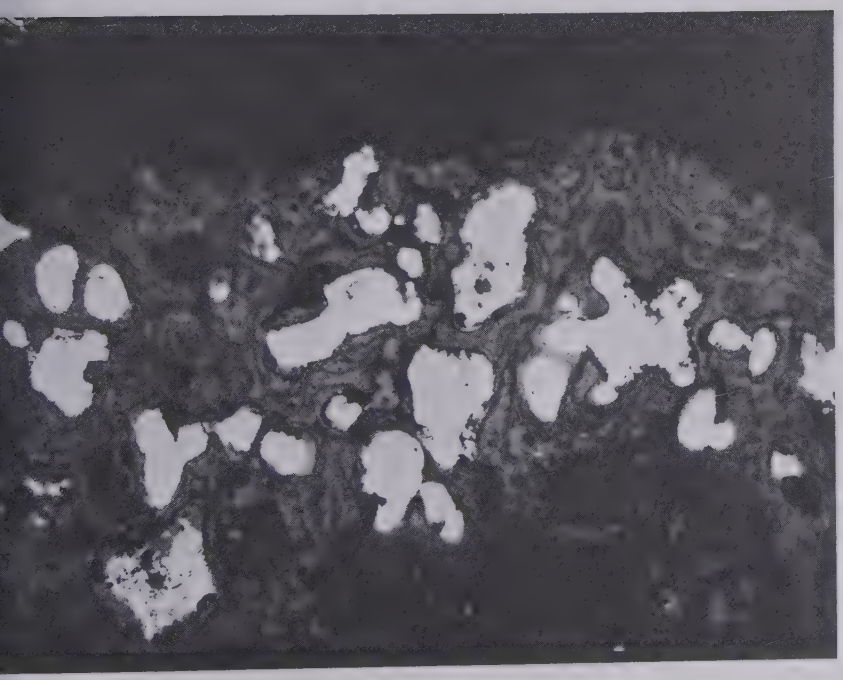
Figure IV - 33. CoTaC 744, essai sur banc de corrosion Turboméca, aspect général des têtes d'éprouvettes.

(a) micro-optique
(x 120)

couche de corrosion après 150 cycles, Tmax. = 800°C.



(b) micro-optique
(x 96)



(c) micro-optique
(x 480)

(b) et (c) Différents aspects de la couche de corrosion après 150 cycles, Tmax. = 900°C.

Figure IV - 34. CoTaC 744, essai sur banc de corrosion Turboméca.

nécessaire d'essayer de caractériser les processus de diffusion du soufre dans le CoTaC 744 et d'établir, de ce point de vue, la comparaison avec l'alliage matrice.

°°°

C H A P I T R E -V-

ETUDE DE LA DIFFUSION DU SOUFRE DANS L'ALLIAGE CoTaC 744

-

Au cours des deux chapitres précédentes, il est apparu que la présence des fibres de NbC influait de façon notable sur les processus d'oxydation et de corrosion de l'alliage CoTaC 744. De ce fait, une meilleure compréhension du comportement de cet alliage implique de connaître et de caractériser le rôle des fibres sur les processus de diffusion. Ainsi, ce chapitre sera consacré à l'étude de la diffusion du soufre, par l'intermédiaire du radiotraceur ^{35}S, dans l'alliage CoTaC 744 et dans l'alliage matrice exempt de fibres.

Ce chapitre est divisé en quatre parties respectivement relatives :

- à la description des méthodes et conditions expérimentales,
- au mode de calcul des coefficients de diffusion,
- à la présentation des résultats obtenus,
- à la discussion et l'interprétation des résultats.

V.1. - METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Il convient tout d'abord de rappeler les caractéristiques structurales des matériaux étudiés :

- L'alliage matrice présente une structure dendritique, les grains colonnaires sont allongés parallèlement à la direction de solidification. Le diamètre des grains dans une section perpendiculaire à la direction de solidification, est irrégulier et peut varier entre 20 µm et 1 mm environ ; la valeur moyenne est difficile à déterminer, la taille et la répartition des grains variant le long des barreaux.

- Les échantillons de CoTaC 744 sont caractérisés par une structure plus homogène. La taille moyenne des grains est comprise entre 30 et 300 µm, le diamètre moyen des fibres est de 0,8 µm environ et l'espacement interfibre de 5 µm.

Sauf quelques cas particuliers, les deux faces principales des échantillons sont perpendiculaires à la direction de solidification (sens transversal), la surface moyenne de ces faces est généralement de l'ordre d'un cm^2. Avant essai, ces faces sont polies soigneusement jusqu'à la pate diamantée de 2 µm de granulométrie.

V.1.1. - DEPOT DU RADIOTRACEUR.

Le dépôt du radiotraceur ^{35}S est effectué à l'aide de la méthode d'évaporation-condensation, utilisée par G. MOULIN lors de l'étude de la pénétration du soufre dans des alliages

Ni-Cr-Fe de type Inconel 600 [66]. Dans cette méthode, quelques grains de soufre radioactif ^{35}S sont placés dans un capillaire et introduits avec deux échantillons dans une ampoule de silice qui est ensuite scellée sous vide secondaire. Le dépôt de soufre s'effectue au cours d'un recuit initial à 550°C pendant 1 heure, cette température correspondant, comme l'indique G. Moulin, à une solubilité quasiment nulle du soufre dans le nickel [67].

V.1.2. - RECUIT DE DIFFUSION.

Après le dépôt du radiotraceur, les deux échantillons sont accolés, les faces les plus actives en contact ; l'ensemble est alors revêtu d'un dépôt électrolytique de nickel afin de limiter l'évaporation du soufre au cours des recuits de diffusion.

Le couple de diffusion ainsi obtenu, est ensuite placé dans une ampoule de silice scellée sous vide secondaire. Les températures et durées choisies pour ces recuits de diffusion sont reportées dans le Tableau V.1. Ces conditions ont été choisies, après quelques essais préliminaires, de façon à ce que la profondeur de pénétration par diffusion en volume du radiotraceur soit suffisante pour permettre une mesure suffisamment précise du coefficient de diffusion en volume et ne soit pas, si possible, supérieure au rayon moyen des grains.

Tableau V.1. : Températures et durées de recuit de diffusion.

Température (°C)	780	830	880	930	980
Durée (heure)	71.15	48	30	18.15	6

V.1.3. - TRACE DES COURBES ACTIVITE-PROFONDEUR.

Les études de diffusion visent toujours à déterminer la répartition du radiotraceur dans l'échantillon, après le recuit de diffusion, et de définir ainsi l'évolution de la concentration C (x, t) de l'élément diffusant à une distance x de la surface initiale des échantillons.

La méthode choisie au cours de cette étude est la méthode de Gruzin généralisée ou méthode de l'activité résiduelle [68]. Cette méthode consiste à mesurer l'activité totale résiduelle de l'échantillon après chaque abrasion, parallèlement au front de diffusion, d'une couche d'épaisseur Δx.

A partir de ces mesures, les courbes activité-pénétration peuvent être tracées. En effet [69], quel que soit le type de diffusion, la concentration C (x, t) de l'élément diffusant est reliée à l'activité résiduelle A (x, t) par la relation

$$\mu A\ (x,\ t) - \frac{\partial A\ (x,\ t)}{\partial x} = k\ C\ (x,\ t) \qquad (1)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire par le matériau du rayonnement émis par le radiotraceur et k une constante.

Dans le cas du rayonnement β du radiotraceur ^{35}S, la valeur du coefficient μ dans les alliages base Ni est comprise entre 1.000 et 2.000 cm^{-1} ; Le terme $\frac{\partial A(x,\ t)}{\partial x}$ de la relation (1) est donc négligeable devant le terme $\mu A\ (x,\ t)$, on peut, en conséquence, considérer que la concentration C (x, t) est directement proportionnelle à l'activité A (x, t).

La mesure expérimentale de la profondeur de pénétration x est effectuée à partir de la mesure de la variation de

masse des échantillons après chaque abrasion. Par rapport à la surface initiale de l'échantillon, on a donc

$$x_n = \frac{m_o - m_n}{S.\rho}$$

où :

- x_n est la profondeur après la $n^{ième}$ abrasion,
- m_o la masse initiale de l'échantillon après dépôt du radiotraceur,
- m_n la masse de l'échantillon après la $n^{ième}$ abrasion
- S la surface de la face active considérée,
- ρ la masse volumique du matériau.

La masse volumique du CoTaC 744 et de l'alliage matrice a été prise égale à 8,50 [70] ; l'erreur sur les mesures est donc essentiellement fonction de la précision des pesées et de la détermination de S, ceci en supposant que les abrasions successives n'entraînent aucun défaut de parallélisme par rapport à la surface initiale des échantillons. Dans le cas de la diffusion en volume, Aucouturier [71] a montré que l'erreur introduite par une coupe biaise d'angle α par rapport à la surface initiale d'un échantillon de dimension 2a est du second ordre par rapport au produit atgα ; la correction a introduire est négligeable tant que a.tgα est inférieur à environ 5 µm, des écarts plus importants étant aisément détectés par autoradiographie, pour la diffusion en volume tout au moins.

La mesure de l'activité totale résiduelle, en nombre de coups par minute, est effectuée à l'aide d'un compteur Geiger Muller. Le fond continu du détecteur est mesuré avant chaque comptage.

V.2. - CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Le calcul des coefficients de diffusion a été effectué à partir du tracé des courbes C (x, t) en fonction de x. Ces courbes ont permis de déterminer :

- Le coefficient de diffusion en volume D_v
- Le coefficient de diffusion intergranulaire D_j
- Le coefficient de diffusion interfaciale D_i

Ces calculs ont toujours été effectués à partir des solutions ou modèles correspondant au cas d'un couple de diffusion semi-infini avec conservation de la quantité totale de la substance diffusante au cours du temps.

V.2.1. - DIFFUSION EN VOLUME.

La résolution de la seconde équation de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (2)$$

dans le cas de la diffusion en volume à dilution infinie d'un dépôt mince conduit à l'expression suivante de la concentration C (x, t) :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_v t}\right) \qquad (3)$$

où :

- Q est la quantité initiale de radiotraceur,
- D_v est le coefficient de diffusion en volume supposé indépendant de la concentration,
- t est la durée du recuit de diffusion.

Compte tenu de la proportionnalité existant entre C (x, t) et A (x, t) on peut écrire :

$$\log A\ (x,\ t) = C - \frac{x^2}{4D_v t.\ \log 10} \qquad (4)$$

D_v est donc calculé à partir de la pente de la droite exprimant la variation de $\log A\ (x,\ t) = f\ (x^2)$

V.2.2. - DIFFUSION INTERGRANULAIRE.

Différents modèles pour la mise en équation de la diffusion intergranulaire ont été proposés [69]. Le modèle le mieux adapté aux conditions expérimentales, adoptées au cours de cette étude, est le modèle développé par Suzuoka [72] considérant que la concentration superficielle du radiotraceur varie en fonction du temps, la quantité totale de radiotraceur étant conservée. Il n'est pas utile de reprendre ici le détail de ce modèle, décrit dans de nombreuses publication et expliciter en détail dans l'ouvrage de Y. Adda et J. Philibert [69] Toutefois, il convient de rappeler que la résolution des équations de la diffusion fait notamment intervenir les variables réduites suivantes :

$$- \quad \eta = \frac{x^2}{4\ D_v\ t}$$

$$\Delta = \frac{D_j}{D_v}$$

$$\beta = \frac{\alpha\delta\ D_j}{2D_v (D_v t)^{1/2}} \qquad (5)$$

Dans la relation (5), le terme $\alpha\delta D_j$ caractérise la diffusivité intergranulaire P_j, δ représentant la largeur

des joints de grain et α le coefficient de ségrégation de l'espèce diffusante dans les joints de grain [73].

Pour $\beta > 10$ et $\eta\beta^{-1/2} > 2$; P_j est égal à [74] :

$$P_j = \alpha \delta D_j = \left(-\frac{\partial \log C(x,t)}{\partial x^{6/5}}\right)^{-5/3} \cdot \left(\frac{4D_v}{t}\right)^{1/2} .0,578 \cdot \beta^{0,013} \quad (6)$$

Expérimentalement, on doit obtenir une relation linéaire entre Log (A (x, t)) et $x^{6/5}$, dans le domaine où domine la diffusion intergranulaire. Ainsi, à partir des relations (5) et (6), la détermination de la pente γ_j de la droite log (A (x,t)) = f ($x^{6/5}$) permet de calculer P_j. La combinaison des relations (5) et (6) conduit à :

$$\text{Log } P_j = -1,6886 \log \gamma_j + 0,4868 \log D_v - 0,5132 \log t - 0,5518 \quad (7)$$

V.2.3. - DIFFUSION INTERFACIALE.

La détermination des coefficients de diffusion interfaciale à partir des courbes activité-pénétration demanderait, pour être effectuée en toute rigueur, le développement d'un modèle mathématique adapté à la géométrie du système. Maroni [75] a montré que le modèle, proposé par Brebec [76] pour l'étude de la diffusion, le long et autour d'une dislocation pouvait être adapté à la diffusion interfaciale. Cependant, ce modèle ne s'applique qu'au cas où la concentration superficielle est supposée constante, ce qui n'est évidemment pas vrai dans le cas d'un dépôt mince initial. De ce fait, et compte-tenu des résultats obtenus par Maroni au cours de l'étude de la diffusion interfaciale des radiotraceurs ^{63}Ni et ^{95}Nb [75] dans des alliages de la famille CoTaC, il apparaît que le modèle de Suzuoka semble, en première approximation,

le mieux adapté. Ainsi, la diffusivité interfaciale P_i a été déterminée d'une façon analogue à la diffusitivité intergranulaire P_j à partir du tracé des courbes Log A (x, t) = $f(x^{6/5})$. La diffusitivité P_i étant calculée à partir de la relation (7) où γ_j est remplacé par γ_i, pente de la droite log $A(x,t)=f(x^{6/5})$ dans le domaine où la diffusion interfaciale prédomine.

V.2.4. - TECHNIQUES AUTORADIOGRAPHIQUES.

Afin d'essayer de définir les domaines correspondant à la prédominance de la diffusion intergranulaire ou de la diffusion interfaciale, la répartition du radiotraceur a été déterminée, à différentes profondeurs, à l'aide d'examens radiographiques sur film et à haute résolution. Ces techniques ont été largement utilisées par G. Moulin dans son étude de la pénétration du soufre dans les alliages de type inconel 600 [66,77]. Aussi, il convient de seulement rappeler que dans le cas de l'autoradiographie à haute résolution, une fine couche de collodion, puis une couche monogranulaire d'une émulsion de bromure d'argent, type Ilford L4, sont déposées sur les échantillons après abrasion à la profondeur désirée. Le rayonnement β du radiotraceur ^{35}S conduit alors à la formation de filaments d'argent à partir des cristaux d'AgBr activés. L'examen de la répartition de ces filaments d'Ag au microscope électronique à balayage, renseigne alors sur la localisation du radiotraceur dans la microstructure. La résolution atteinte est de l'ordre de 2.500 à 3.000 Å.

V.3. - RESULTATS.

Les figures V.1 à V.3 représentent quelques unes des courbes activité-pénétration obtenues au cours de cette étude. Notamment, la figure V.1 met en évidence le domaine correspondant à la diffusion en volume, on remarque seulement qu'à 980°C la partie initiale de la courbe est mal définie. Il est vraisemblable que ceci est dû à une légère évaporation de soufre au cours du recuit de diffusion.

Dans le cas de l'alliage matrice, le coefficient de diffusion en volume a été calculé à partir du lissage par la méthode des moindres carrés de la partie linéaire des courbes $\log A(x, t) = f(x^2)$, (Figure V.1). Le calcul du coefficient de diffusivité intergranulaire P_j a été calculé de la même façon sur la partie linéaire des courbes $\log A(x,t) = f(x^{6/5})$ (Figure V.2).

Dans le cas des essais effectués sur le CoTaC 744, seul le coefficient de diffusivité interfaciale P_i a été calculé à l'aide des courbes $\log A(x,t) = f(x^{6/5})$ (Figure V.3), dans la partie correspondant aux pénétrations les plus grandes. La valeur du coefficient de diffusion en volume utilise dans le calcul (cf. relation (7)) est celle déterminée sur l'alliage matrice. Cette façon de procéder sera justifiée ultérieurement au cours de la discussion et de l'interprétation des résultats.

On notera que, dans quelques cas, une abrasion insuffisante n'a pas permis de déterminer expérimentalement les valeurs de P_j et P_i. Cela est le cas à 780°C pour P_i et 830°C pour P_j.

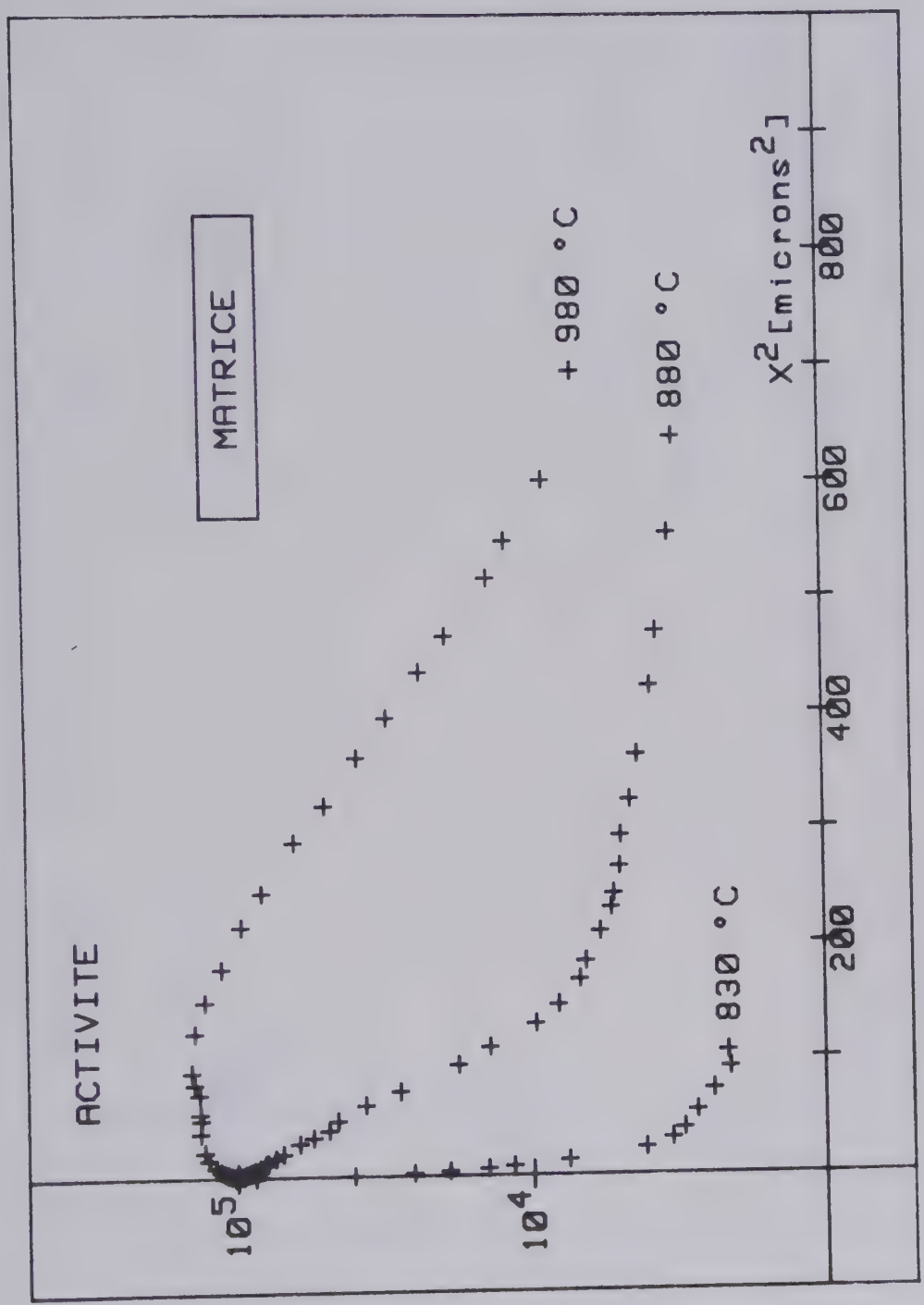


Figure V - 1. Alliage matrice. Courbes log A(x, t) = f(x^2)

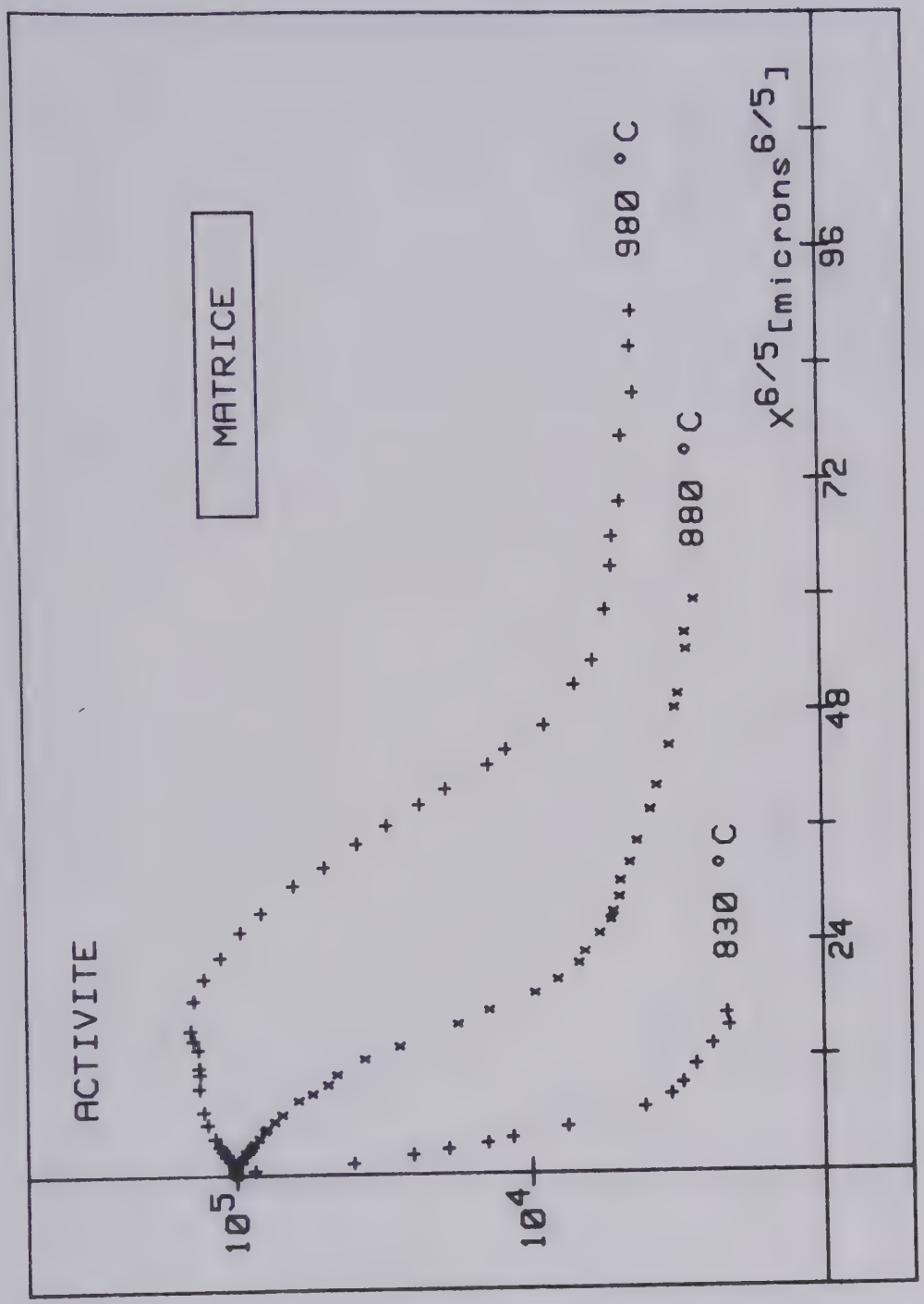


Figure V - 2. Alliage matrice. Courbes log A(x, t) = f($x^{6/5}$)

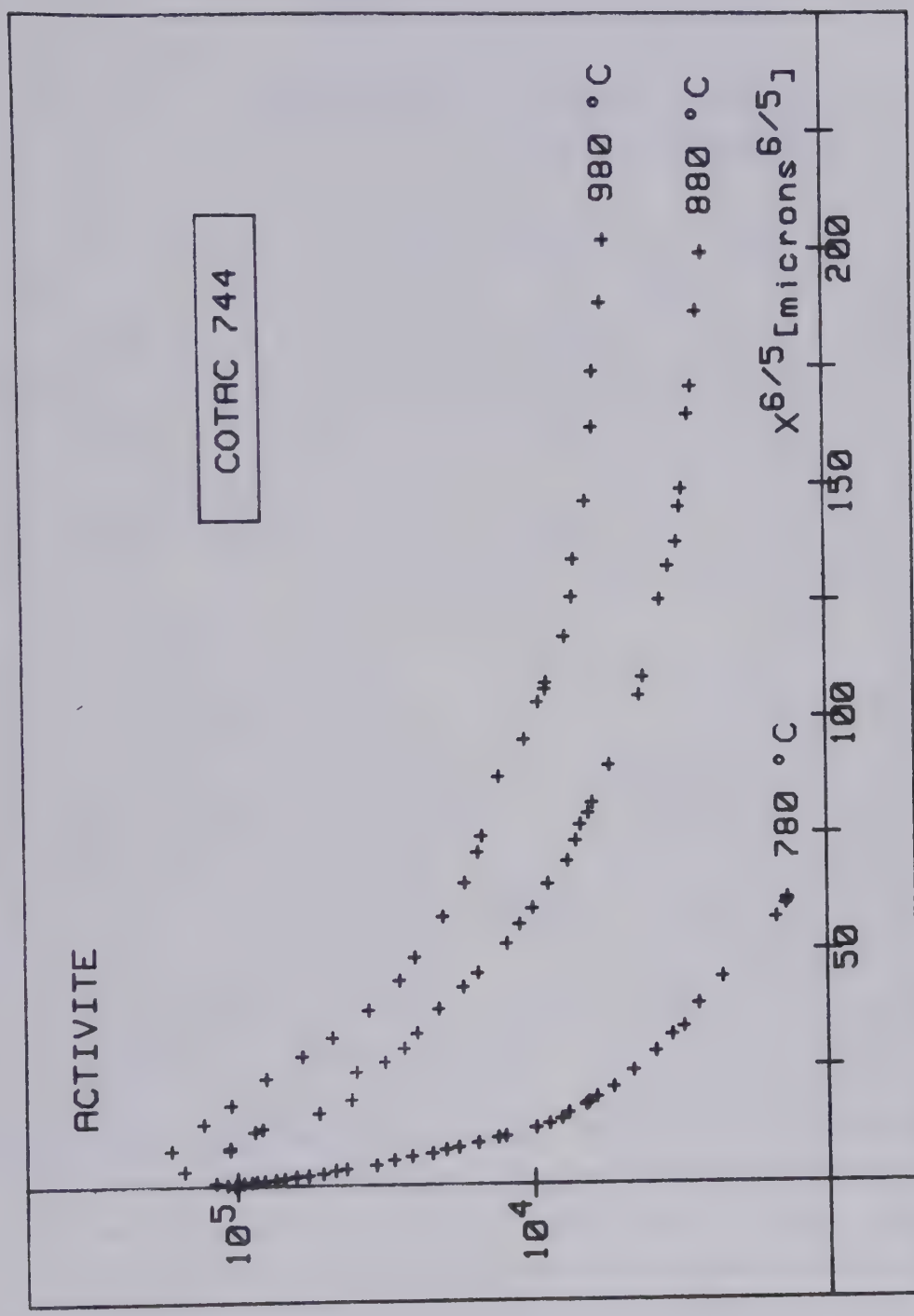


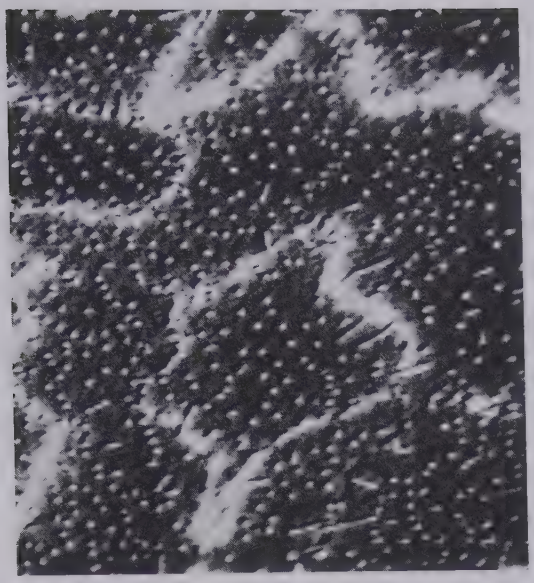
Figure V - 3. CoTaC 744. Courbes log A(x, t) = $f(x^{6/5})$

L'ensemble des valeurs ainsi déterminées est regroupé dans le Tableau V.2.

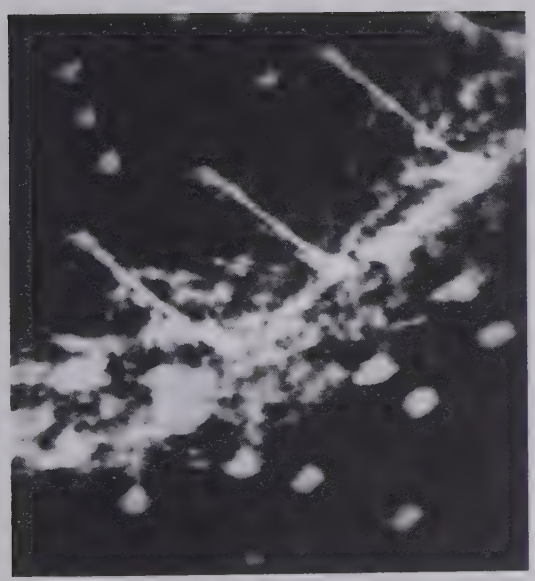
Tableau V.2. : Valeurs de D_v, P_j et P_i déterminées expérimentalement.

Temp. (°C)	780	830	880	930	980
$D_v (cm^2.s^{-1})$	$3,64.10^{-14}$	$2,19.10^{-13}$	$1,19.10^{-12}$	$5,78.10^{-12}$	$1,51.10^{-11}$
P_j $(cm^3.s^{-1})$	$2,50.10^{-15}$	-	$2,43.10^{-14}$	$7,68.10^{-14}$	$6,17.10^{-13}$
P_i $(cm^3.s^{-1})$	-	$2,52.10^{-13}$	$6,43.10^{-13}$	$2,17.10^{-12}$	$6,62.10^{-12}$

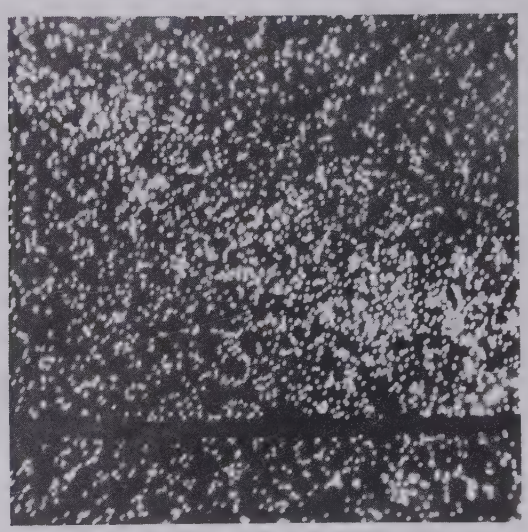
Par ailleurs, il convient de souligner que les examens autoradiographiques n'ont pas permis de définir exactement la nature du processus diffusionnel prédominant dans chacun des domaines linéaires qui peuvent être distingués sur les courbes log A (x, t) = f ($x^{6/5}$). En effet, comme le montrent les figures V.4 (a-c), la présence d'argent sur les autoradiographies à haute résolution est toujours détectée à la fois sur les joints de grain et au niveau des fibres de NbC. De ce fait, ces domaines ont été distingués en comparant les courbes activité-pénétration obtenues pour des échantillons d'alliage matrice et de CoTaC 744 ayant subi le même recuit de diffusion (Figure V.5). Cette figure montre que des domaines d'allure semblable qui ne peuvent donc correspondre qu'au domaine de diffusion en volume et de diffusion intergranulaire, sont observés sur les deux courbes, la dernière partie des courbes doit donc correspondre à la pénétration du soufre par diffusion interfaciale.



(a) Recuit de diffusion 30 h à 880°C (x 1000)



(b) Recuit de diffusion 6h à 980°C (x 500)



(c) Image - X d'Ag de la structure de la figure (b)

Figure V - 4. CoTaC 744, autoradiographies à haute résolution.

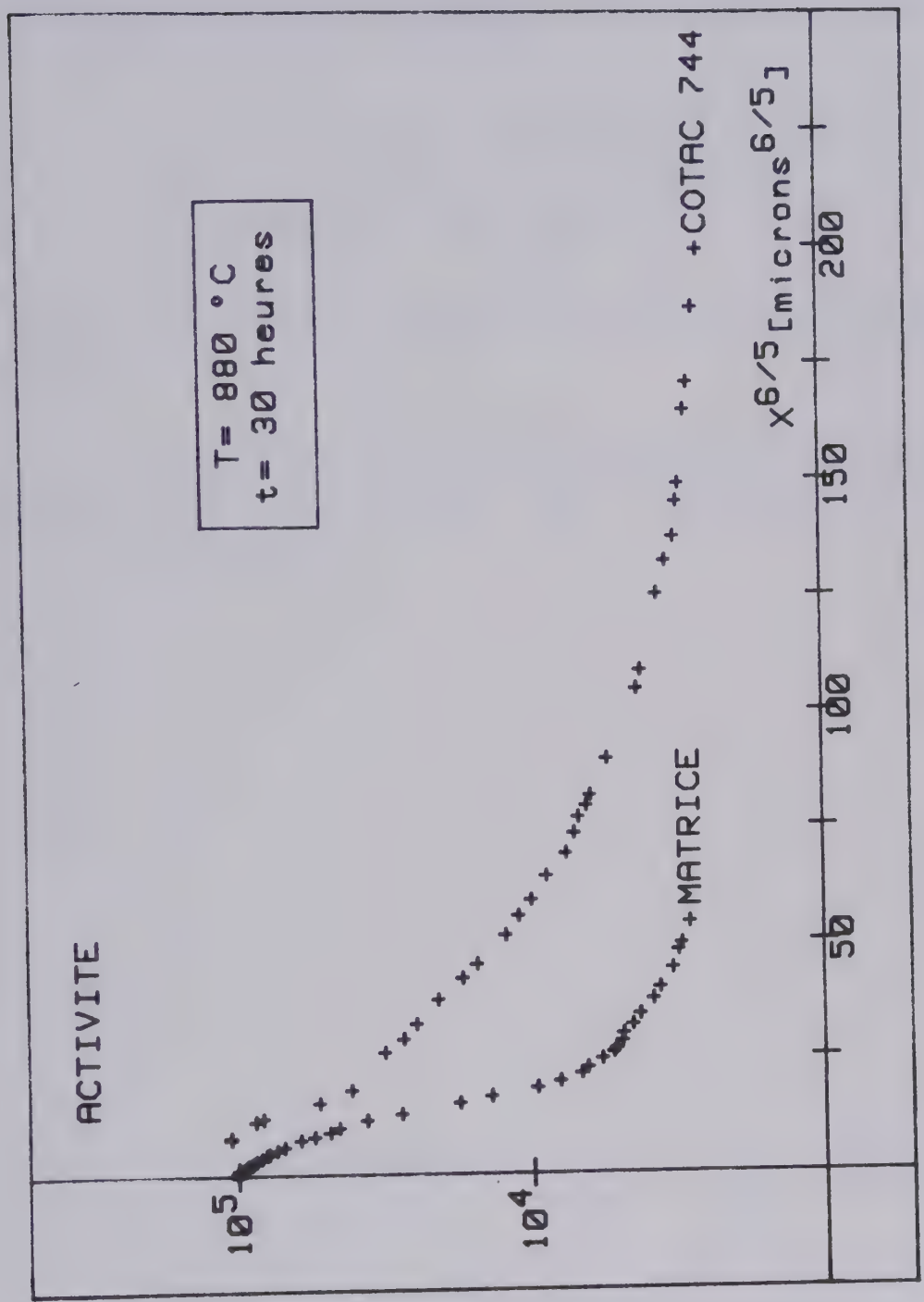


Figure V - 5. Comparaison des courbes activité - pénétration de l'alliage matrice et du CoTaC 744.

Les figures V.6 et V.7 montrent que la variation en fonction de la température des coefficients D_v, P_j et P_i vérifie la relation d'Arrhenius. Cette variation peut s'exprimer par les relations suivantes :

$$D_v = 1{,}6.10^{4} \exp(-356.000/RT)$$
$$P_j = 1{,}7.10^{-3} \exp(-238.600/RT)$$
$$P_i = 0{,}21 \exp(-252.700/RT)$$

Dans ces relations, l'énergie d'activation est exprimée en joule/mole.

On notera toutefois que les points correspondant aux mesures de D_v et P_j à 980°C, sont relativement éloignés des droites d'Arrhenius.

—

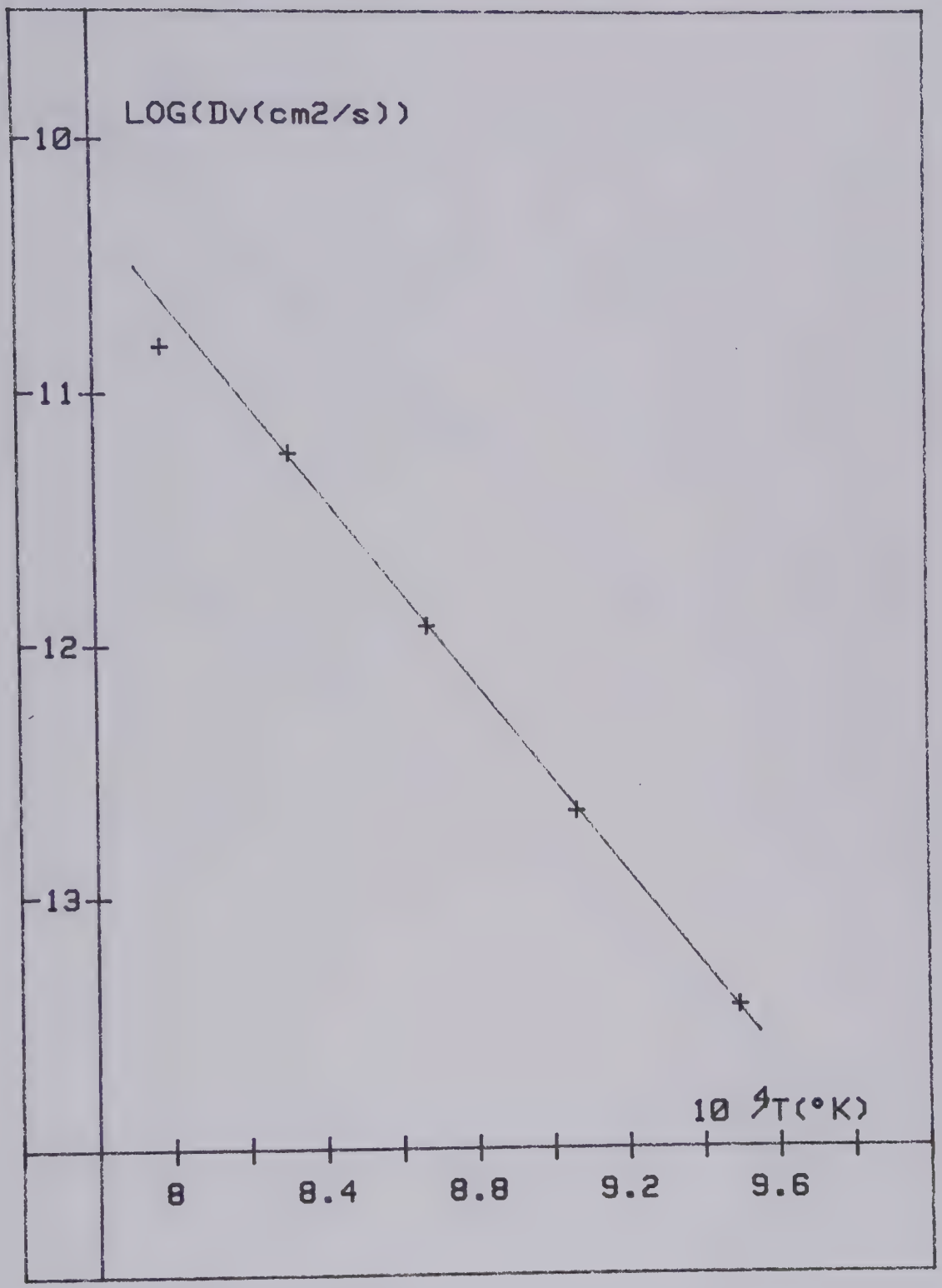


Figure V - 6. Variation de log D_v en fonction de 1/T.

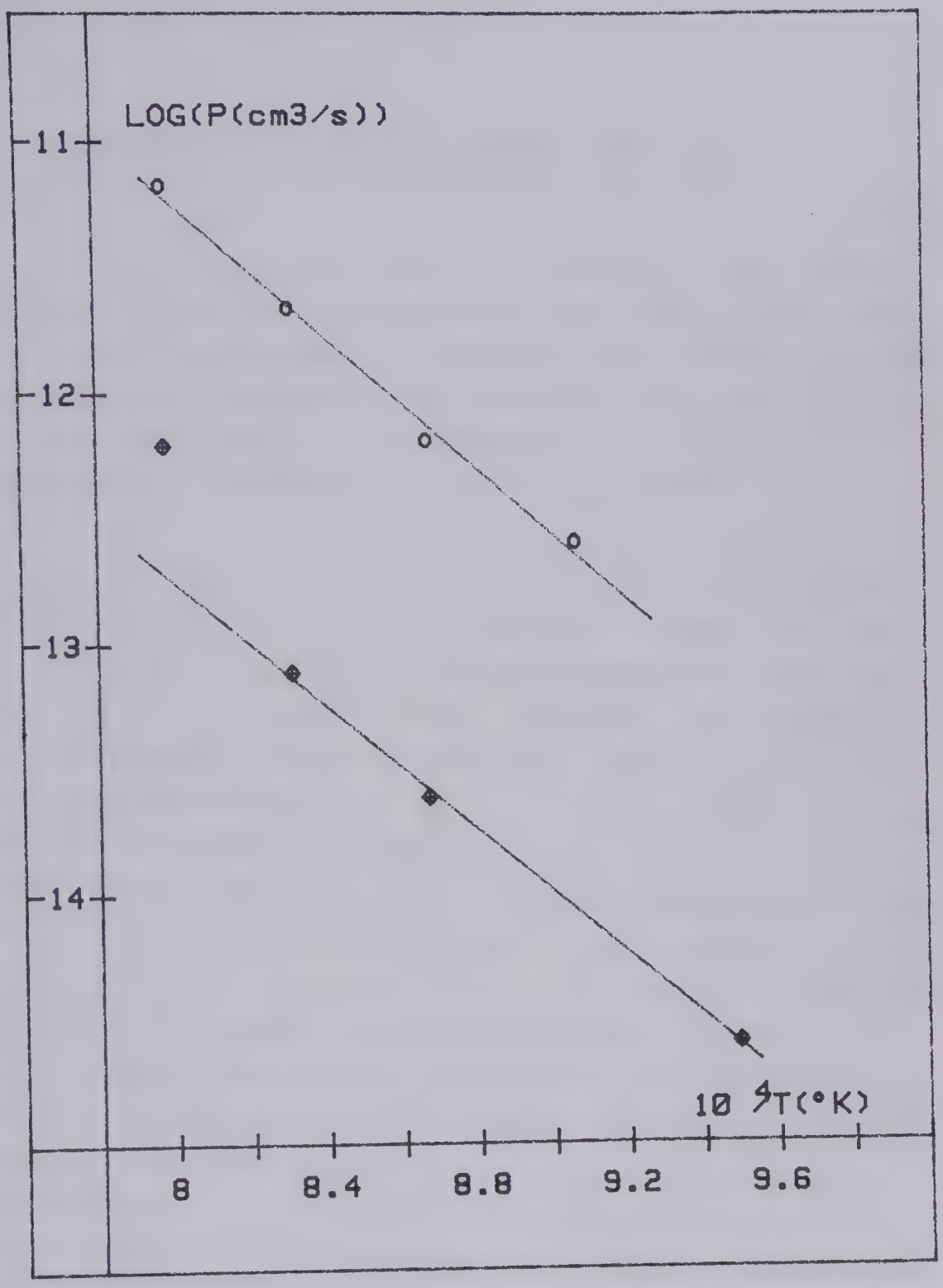


Figure V - 7. Variation de log P_j et log P_i en fonction de 1/T.

⊕ - Diffusion intergranulaire
○ - Diffusion interfaciale.

V.4. - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

Tout d'abord, il convient de remarquer que, comme le montre la figure V.5, il apparaît que les fibres de NbC favorise, de façon très nette, la pénétration du soufre au sein du CoTaC 744. Cette observation est en accord avec celles effectuées lors de l'étude de la corrosion du CoTaC 744 et de l'alliage matrice, en présence de Na_2SO_4 (cf. chapitre IV).

En ce qui concerne la validité des résultats, il apparaît que, comme le montre le tableau V.3, les mesures de P_j et P_i sont vraisemblablement entachées d'erreur. En effet, la relation (6) ne s'applique rigoureusement que lorsque les conditions $\beta > 10$ et $\eta\beta^{-1/2} > 2$ sont vérifiées. Or, il apparaît que si la condition $\beta > 10$ est toujours vérifiée, il n'en est pas de même de la condition $\eta\beta^{-1/2} > 2$. Ceci indique qu'il aurait été nécessaire d'augmenter la profondeur d'abrasion pour obtenir une meilleure précision. Toutefois, dans le cas des mesures de P_j, l'erreur introduite est vraisemblablement faible car les valeurs de $\eta\beta^{-1/2}$ sont, sauf à 780°C, proches de 2, et dans le cas de la détermination de P_i, la pente γ_i, compte-tenu de l'allure des courbes, dans le domaine de diffusion interfaciale, serait peu modifiée. En revanche, dans le cas de la diffusion intergranulaire dans le CoTaC 744, il ne paraît pas possible d'effectuer de mesure précise de P_j car les valeurs correspondantes de $\eta\beta^{-1/2}$ seraient très faibles. Il paraît donc raisonnable, compte-tenu de la similitude des courbes activité-pénétration de considérer, en première approximation, que la diffusitivité intergranulaire du soufre dans le CoTaC 744 est peu différente de celle mesurée sur l'alliage matrice.

Tableau V.3

Température (°C)	780	830	880	930	980
β_j	356	-	28	11	36
β_i	-	2965	753	304	383
$\eta\beta_j^{-1/2}$	0,68	-	1,57	1,53	1,23
$\eta\beta_i^{-1/2}$	-	0,40	0,92	0,75	0,87

Afin de mieux vérifier la validité des résultats obtenus, le calcul de la variation théorique de la concentration en élément diffusant en fonction de la profondeur, a été effectuée à partir de l'expression de la concentration moyenne $\overline{C}$ (x, t) dans le modèle de Suzuoka [69, 72].

La concentration $\overline{C}$ (x, t) est la somme de deux contributions C_1 et $\overline{C}_2$ correspondant respectivement à la contribution de la diffusion en volume et à la contribution de la diffusion aux joints de grain (ou aux interfaces). Les concentrations C_1 et $\overline{C}_2$ sont données par les relations :

.../...

$$C_1 = \frac{Q}{(\pi D_v t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right)$$

$$\bar{C}_2 = \frac{Q}{\pi^{1/2}} \int_1^{\Delta} \left(\frac{\eta^2}{\sigma} - 2\right) \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \left(\frac{\Delta-\sigma}{\Delta-1}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{\pi^{1/2}} \exp(-v^2) - v \operatorname{erfc} v\right] \cdot \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \qquad (8)$$

avec $V = \left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\phi}\right)^{1/2} \left(\frac{\phi-1}{2\beta}\right)$, σ est une variable d'intégration.

$\bar{C}_2$ correspondant à la concentration moyennes en espèce diffusante introduit par un joint de grain de longueur unitaire, il suffit de multiplier le terme $\bar{C}_2$ par la longueur de joint par unité de surface pour tenir compte de l'effet de la taille de grain. En introduisant le paramètre $n_j = \frac{d}{2\sqrt{D_v t}}$ où d est le diamètre moyen des grains, la concentration totale C (x, t) s'écrit alors :

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \left[\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{Q} \cdot \frac{\bar{C}_2}{n_j}\right]$$

soit en posant $\frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} = C_o$, et en appelant I_j la valeur de l'intégrale apparaissant dans la relation (8),

$$\frac{C(x,t)}{C_o} = \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) + \frac{I_j}{n_j} \qquad (9)$$

Le calcul de $\left[C(x,t)/C_o\right]$ a été effectué à l'aide d'un programme développé par B. Pieraggi sur un microordinateur HP 9836. La procédure de calcul a été testée en recalculant, pour $\beta = 50$, les valeurs calculées par V. E. Wood et Coll. dans le cas de la solution de Whipple [69].

Dans le cas des mesures de diffusivité intergranulaire dans l'alliage matrice, on observe toujours un accord satisfaisant entre les courbes expérimentales et les courbes calculées

comme le montre la Figure V.8. Cette figure montre en outre, que d'une part, l'intervention de la diffusion intergranulaire n'a pas d'influence notable sur le calcul du coefficient D_v, d'autre part, que la variation erratique de l'activité des couches superficielles n'influe pas sur la précision des mesures. Toutefois, il convient de remarquer que, pour chacune des températures de diffusion, l'accord, entre les courbes calculées et les courbes expérimentales, est obtenu en considérant des tailles de grain différentes variant entre 80 µm et 350 µm. Il est possible que cet écart soit lié à une dispersion de la taille de grain moyenne des échantillons ; en effet, comme le montre la figure V.9, il apparaît, en autoradiographie sur film une forte disparité dans la taille des grains, il est donc raisonnable d'envisager que les tailles de grain moyennes des différents échantillons ne soient pas toutes égales, la position des échantillons par rapport à la tête du barreau n'ayant pas été repérée.

On doit noter qu'un élément favorable à une bonne précision des mesures effectuées, réside dans la structure même du matériau. En effet, du fait de la structure basaltique des grains alignés parallèlement à la direction de solidification, la plupart des joints de grain sont effectivement perpendiculaires au front de diffusion, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte d'un effet éventuel de la désorientation des grains. De plus, la dimension des grains étant supérieure à 1 mm dans cette direction, la probabilité de rencontrer des joints parallèles au front de diffusion est très faible ; ainsi pour les pénétrations les plus importantes, les mesures sont effectuées dans les meilleures conditions.

Les remarques précédentes sont également valables pour les mesures effectuées sur les échantillons de CoTaC 744. Toutefois, comme le montrent les figures V.10 et V.11 l'accord

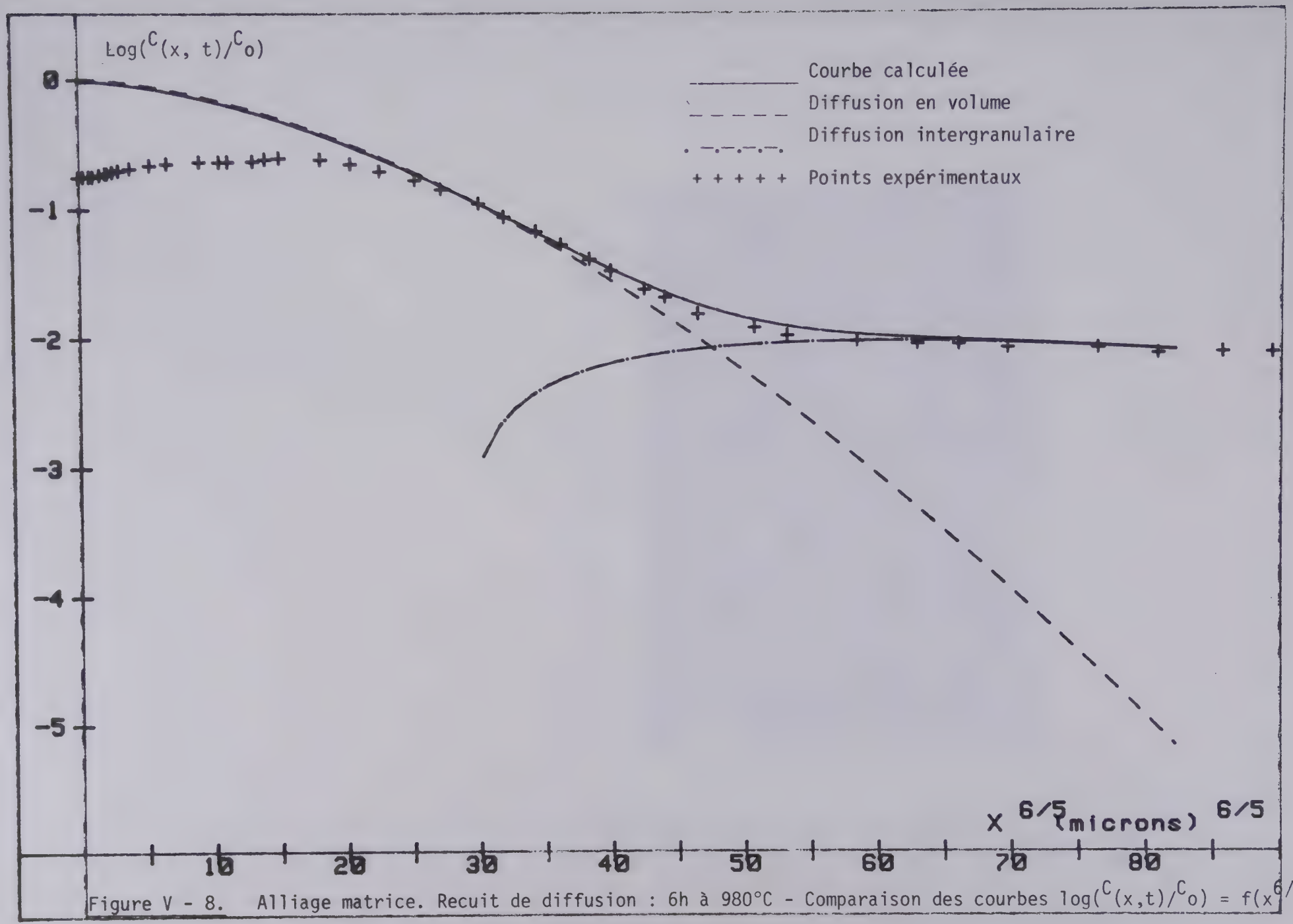


Figure V - 8. Alliage matrice. Recuit de diffusion : 6h à 980°C - Comparaison des courbes $\log(C(x,t)/C_o) = f(x^{6/5})$

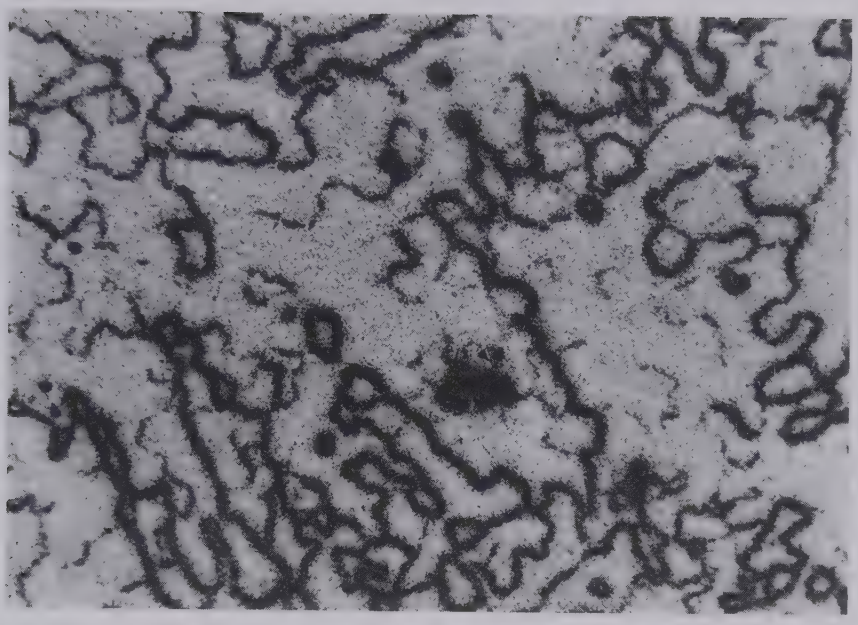


Figure V - 9. Autoradiographie sur film (x 80)
Diffusion intergranulaire (CoTaC 744).

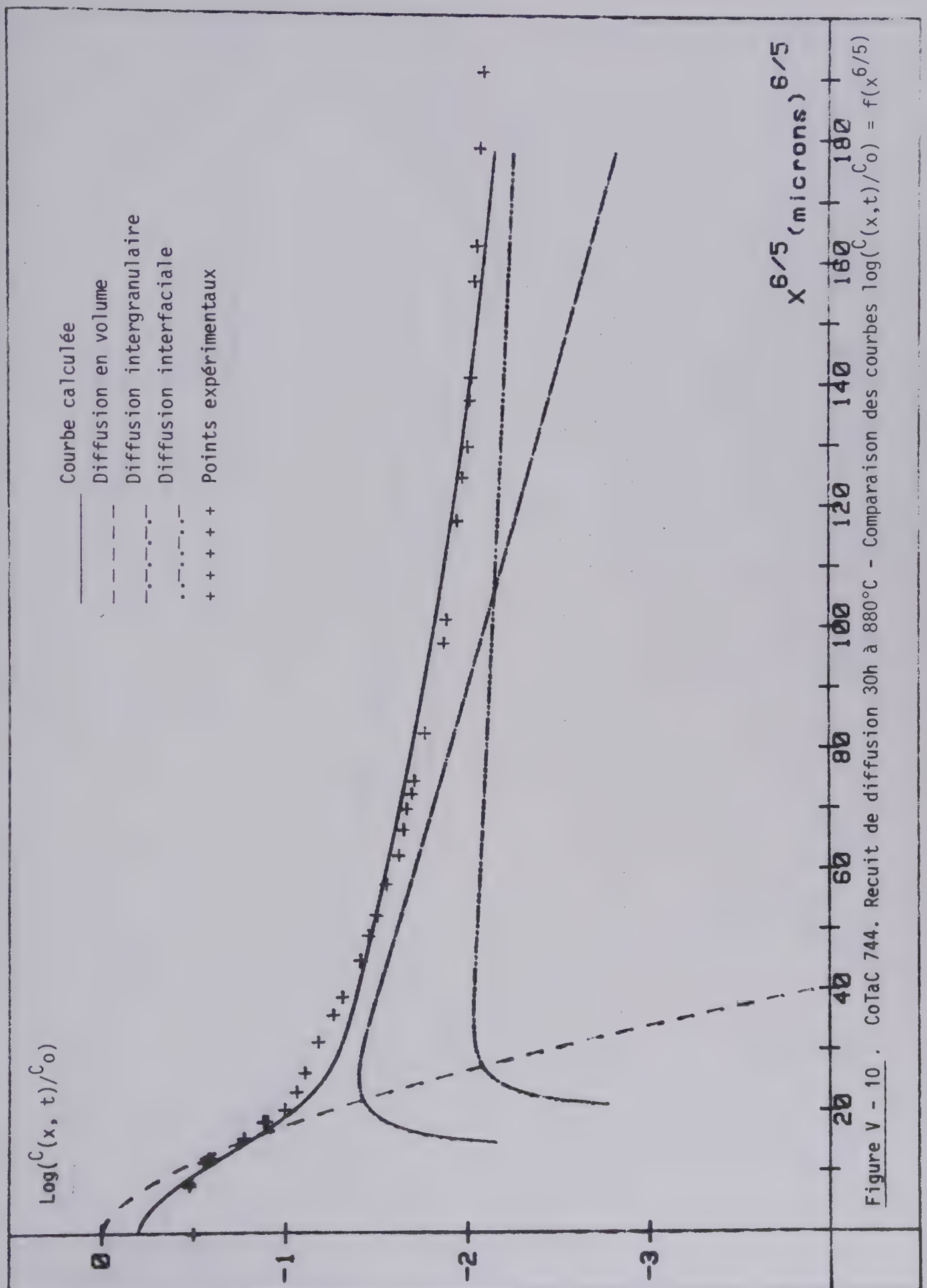


Figure V - 10 . CoTaC 744. Recuit de diffusion 30h à 880°C - Comparaison des courbes $\log(C(x,t)/C_0) = f(x^{6/5})$

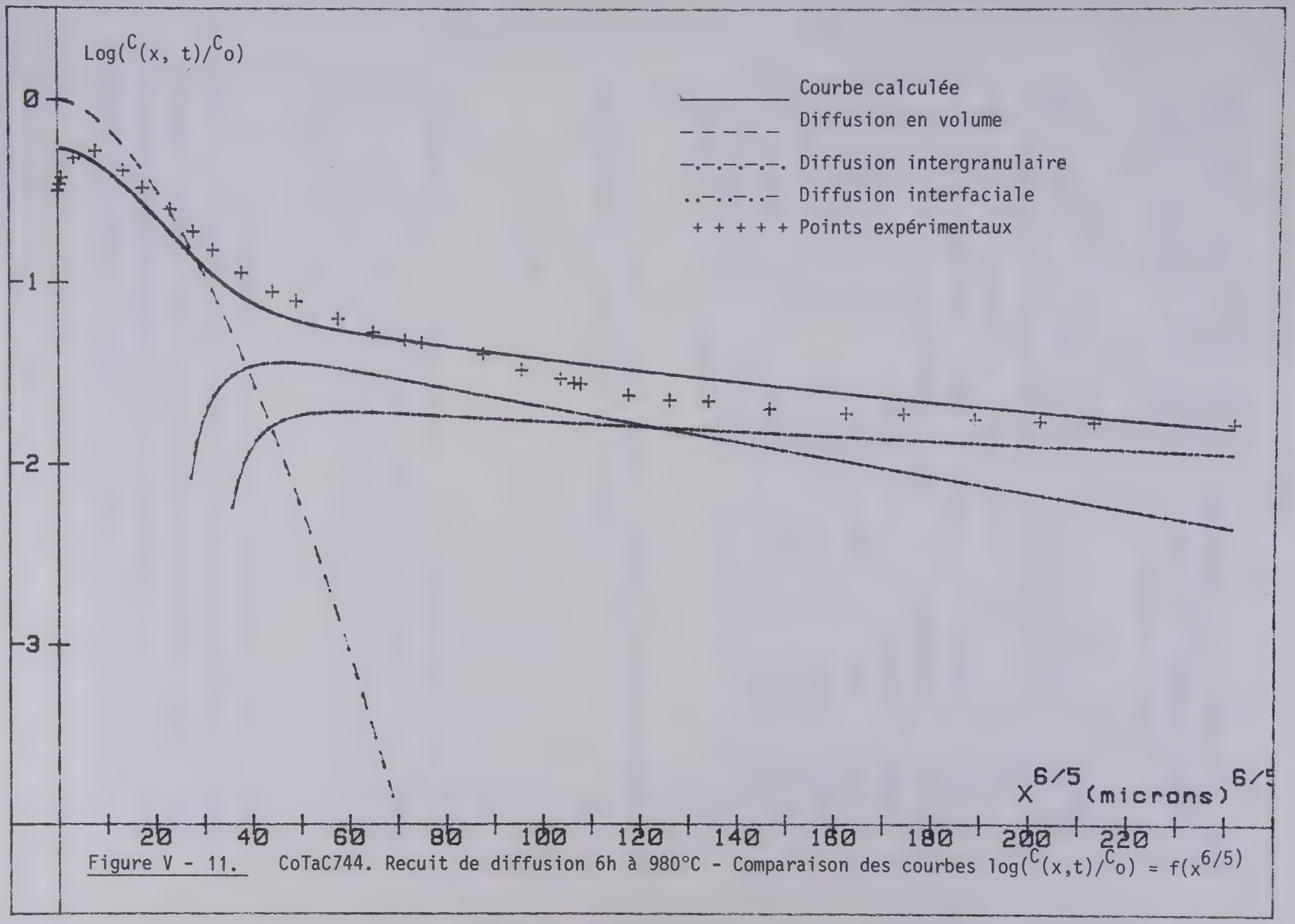


Figure V - 11. CoTaC744. Recuit de diffusion 6h à 980°C - Comparaison des courbes $\log(C(x,t)/C_o) = f(x^{6/5})$

entre les courbes calculées et expérimentales, bien que satisfaisant, est moins bon que dans le cas de l'alliage matrice. Ceci peut être dû, en premier lieu, au mode de calcul.

En effet, par analogie avec la solution de Suzuoka dans le cas de la diffusion intergranulaire seule, le calcul a été effectué en supposant que la concentration moyenne $\overline{C}$ (x, t) est la somme de trois contributions C_1, $\overline{C}_2$ et $\overline{C}_3$; C_1 et $\overline{C}_2$ conservant la même signification que dans le cas de la diffusion intergranulaire pure, $\overline{C}_3$ correspondant à la contribution de la diffusion interfaciale. En l'absence de modèle rigoureux de diffusion le long et autour de fibre, cette diffusion interfaciale a été assimilée à une diffusion intergranulaire en calculant la longueur moyenne d'interface par unité de surface à partir des valeurs moyennes du diamètre des fibres et de l'espacement interfibres, ce qui revient à définir un diamètre de grain apparent d_i.

La concentration totale moyenne est alors donnée par une expression semblable à la relation (9) :

$$\frac{C\ (x,\ t)}{C_o} = \exp\ \left(-\ \frac{\eta^2}{4} \right) + \frac{I_j}{n_j} + \frac{I_i}{n_i}$$

L'intégrale I_i est identique à celle apparaissant dans la relation (8) et n_i a la même signification que n_j. Le calcul revient donc à considérer deux distributions indépendantes de joints de grain caractérisés par les paramètres n_j et n_i et les diffusitivités P_j et P_i.

Les figures V.10 et V.11 montrent en premier lieu que le calcul du coefficient de diffusion en volume D_v, dans le CoTaC 744, n'est effectivement pas possible à partir des courbes expérimentales activité-concentration. En effet, la quantité de soufre "absorbé" au sein du matériau modifie

considérablement la variation de concentration dans le domaine où la diffusion en volume prédomine et interdit donc toutes mesures correctes. En outre, on notera que le bon accord observé dans cette zone de diffusion volumique prépondérante, entre les courbes calculées et expérimentales, justifie l'hypothèse de la quasi-équalité des coefficients de diffusion en volume du soufre dans l'alliage matrice et le CoTaC 744.

En revanche, il apparaît que, dans le domaine de diffusion intergranulaire prédominante, l'accord entre les courbes calculées et expérimentales est moins satisfaisant. Il semble que la valeur de P_j introduite dans le calcul est trop grande, en revanche, l'accord dans le domaine de diffusion interfaciale, est meilleur. Toutefois, ces deux figures montrent bien qu'une abrasion plus profonde aurait conduit à des valeurs plus précises de P_i et à un accord entre les courbes calculées et expérimentales encore meilleur dans le domaine de diffusion interfaciale.

Le désaccord observé dans le domaine de diffusion intergranulaire peut avoir plusieurs origines :

- une différence nette du coefficient de diffusion intergranulaire des deux matériaux. Une telle différence paraît difficile à expliquer du fait de la similitude des deux matériaux étudiés.

- l'effet des fibres présentes dans les joints de grain, cet effet portant essentiellement sur la valeur du terme $\alpha\delta$. Il paraît en effet plus probable de supposer que la présence des fibres dans les joints de grain peut d'une part modifier la "largeur apparente" des joints, d'autre part, modifier la ségrégation du soufre dans les joints du fait de la forte affinité du soufre vis à vis des fibres de NbC. Notons, à cet égard, que le calcul des intégrales I_j et I_i nécessite la connaissance du rapport Δ entre D_j ou D_i et D_v ; dans tous

les cas, le calcul de Δ a été effectué en supposant que le terme $\alpha\delta$ était égal à 5.10^{-8} cm, ce qui revient à supposer que $\alpha = 1$. Il est donc possible que les écarts observés soient effectivement associés à une variation du terme α qui serait plus important dans le cas du CoTaC 744 que dans le cas de l'alliage matrice.

Une source possible d'erreur provient de la faible valeur du diamètre de grain apparent rendant compte de la distribution des fibres. Cette valeur est en effet, de l'ordre de 3 µm donc bien inférieure à la profondeur de diffusion en volume. Il est donc possible que le recouvrement du gradient de concentration dû à la diffusion en volume autour des fibres conduisent pour les faibles épaisseurs à un accroissement de la concentration en élément diffusant qui pourrait expliquer le désaccord observé dans la zone de diffusion intergranulaire.

Enfin, les figures V.10 et V.11 permettent de mieux expliciter les résultats autoradiographiques. En effet, du fait de la faible différence de concentration en élément diffusant dû à la diffusion intergranulaire et à la diffusion interfaciale, il ne paraît pas possible de pouvoir se placer dans des conditions permettant de mettre en évidence un seul type de diffusion.

En ce qui concerne les valeurs du coefficient de diffusion en volume D_v (Figure V.6), on remarque que l'énergie d'activation associée à la diffusion en volume est très nettement supérieure à celle du soufre dans le nickel pur, soit 192,3 kJ/mole [78]. De fait, compte tenu de la valeur très élevée du facteur préexponentiel, il semble raisonnable de supposer que dans le domaine de température étudié, les processus de diffusion en volume sont vraisemblablement complexes à cause notamment de la structure biphasée γ/γ' du matériau. Il est probable que les interfaces γ/γ' doivent jouer un rôle

important dans ces processus et on peut supposer qu'à plus haute température, dans le domaine de mise en solution des précipités γ', l'énergie d'activation diminue et se rapproche de celle mesurée pour le nickel pur [78] ou des alliages base - Ni [66].

Les résultats relatifs à la diffusion intergranulaire et à la diffusion interfaciale sont difficilement comparables, toutefois, il apparaît nettement que la diffusion le long des interfaces fibre-matrice est, dans tous les cas, plus importante que la diffusion intergranulaire. Un résultat inverse a été obtenu par Maroni [75] dans le cas de la diffusion du nickel et du niobium dans un matériau de structure semblable. Il est probable que cette différence est essentiellement due à une différence d'interaction entre les éléments diffusants et les fibres de NbC. Le rôle des interactions soluté-solvant sur les processus de diffusion a fait l'objet de plusieurs études [79, 80] ; cependant, il ne paraît pas possible, compte tenu de la complexité de structure et de composition des matériaux utilisés, d'appliquer les modèles développés dans ces études à nos résultats.

Conclusion.

Cette étude a permis de caractériser les différents types de diffusion du soufre au sein du CoTaC 744 et de l'alliage matrice. La comparaison des résultats obtenus sur ces deux matériaux a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant, dans le cas du CoTaC 744, de la diffusion au interface fibre-matrice. De façon imagée, on peut dire que les fibres constituent une véritable "pompe" pour le soufre. Par ailleurs, les calculs effectués ont montré que les valeurs des coefficients de diffusion D_v et P_j calculés à partir des courbes activité-pénétration, dans le cas du CoTaC 744, étaient entachés d'erreur du fait de la forte absorption de soufre aux interfaces fibre-matrice.

Il serait nécessaire de développer cette étude, d'une part, en essayant de bâtir un modèle de diffusion mieux adapté à la diffusion le long d'interface fibre-matrice, d'autre part, en essayant de définir le rôle éventuel des fibres localisées dans les joints de grain. A cet égard, il conviendrait de reprendre les examens autoradiographiques afin de mieux préciser la répartition du soufre autour des fibres de NbC au moyen, notamment, d'examen autoradiographique sur lames minces. Il serait également nécessaire de vérifier qu'aucun composé soufre-niobium ne se forme à l'aplomb des interfaces fibre-matrice.

°°°

C H A P I T R E -VI-

OXYDATION ET CORROSION DU CoTaC 744 :

DISCUSSION ET INTERPRETATION

-

Ce dernier chapitre est consacré à la discussion et à l'interprétation des résultats relatifs à l'oxydation et à la corrosion de l'alliage matrice et du CoTaC 744. Compte-tenu de l'influence des interfaces fibre-matrice sur les processus de diffusion mise en évidence, dans le cas du soufre, au cours du chapitre précédent, nous nous efforcerons, notamment, de définir le rôle effectif des fibres de NbC sur les processus d'oxydation et de corrosion du CoTaC 744.

VI.1. - OXYDATION DE L'ALLIAGE MATRICE ET DU CoTaC 744.

L'ensemble des résultats relatifs à l'oxydation de l'alliage matrice et du CoTaC 744 montre que le comportement de ces deux matériaux est, pour les températures envisagées au cours de cette étude, plus mauvais que celui des alliages base-Ni classiques. Cela est montré de façon nette par la Figure VI.1 représentant les variations de log Kp = f (1/T) pour divers alliages base Ni et le nickel pur, et sur laquelle ont été reportés les points expérimentaux obtenus. Toutefois dans le cas du CoTaC 744, cette comparaison n'est valable que pour les premiers stades de l'oxydation (durée inférieure à 24 h) car, d'une part, l'écaillage des couches d'oxyde n'a pas permis de définir la cinétique pour des durées d'essais plus importantes, d'autre part, l'étude de la cinétique de croissance des couches fait apparaître, dans le cas du CoTaC 744, un ralentissement assez net de cette cinétique, les cinétiques de croissance des couches d'oxyde externe et interne devenant plus lentes que les cinétiques correspondantes déterminées sur l'alliage matrice, il semble donc probable que la cinétique d'oxydation du CoTaC 744 devient beaucoup plus lente lorsque la durée augmente. Cela est vraisemblablement lié à la forte concentration en aluminium (6 % pols ou 13 % atomique). En effet, si on place sur la carte des oxydes des alliages Ni-Cr-Al [22], le point représentatif de l'alliage matrice et du CoTaC 744, on constate que ces matériaux devraient être classés dans la catégorie des alliages Al_2O_3 formeurs (Figure VI.2). Il ne s'agit bien sûr que d'une indication très approximative car on ne peut pas négliger le rôle éventuel des autres éléments présents dans les matériaux étudiés. Toutefois,

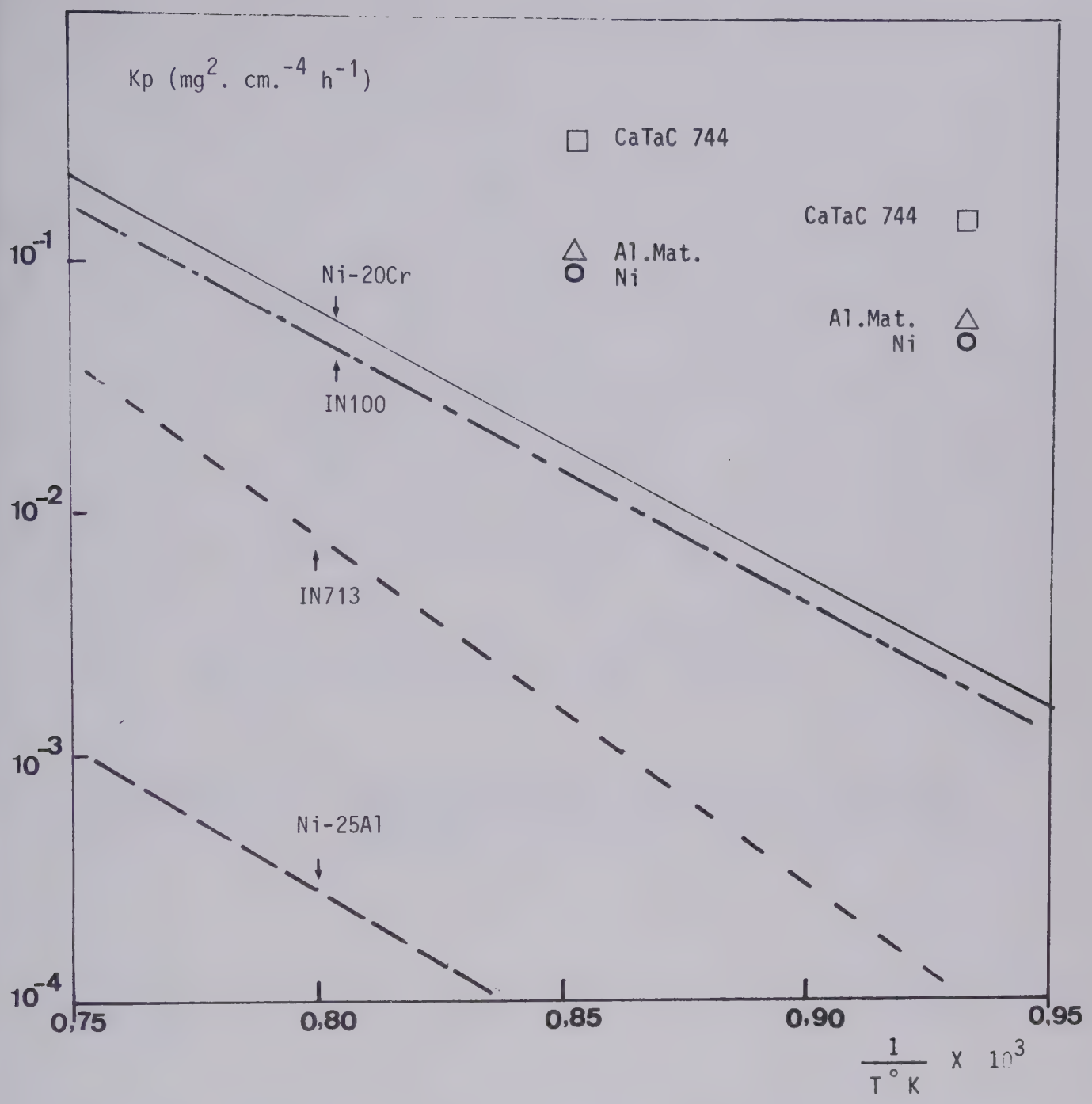


Figure VI - 1. Comparaison des constantes de vitesse parabolique de l'alliage matrice et du CaTaC 744 avec les constantes de vitesse relatives à quelques alliages base-Ni. Les valeurs de Kp du Ni pur sont celles indiquées par BERRY et PAIDASSI (81).

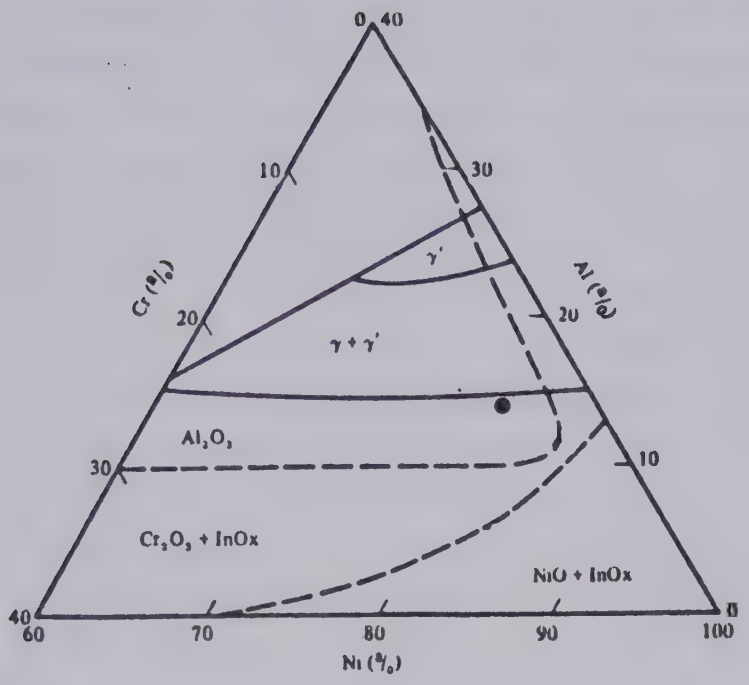


Figure VI - 2. Localisation du point représentatif de l'alliage matrice et du CoTaC 744 sur la carte des oxydes du système Ni-Cr-Al (22).

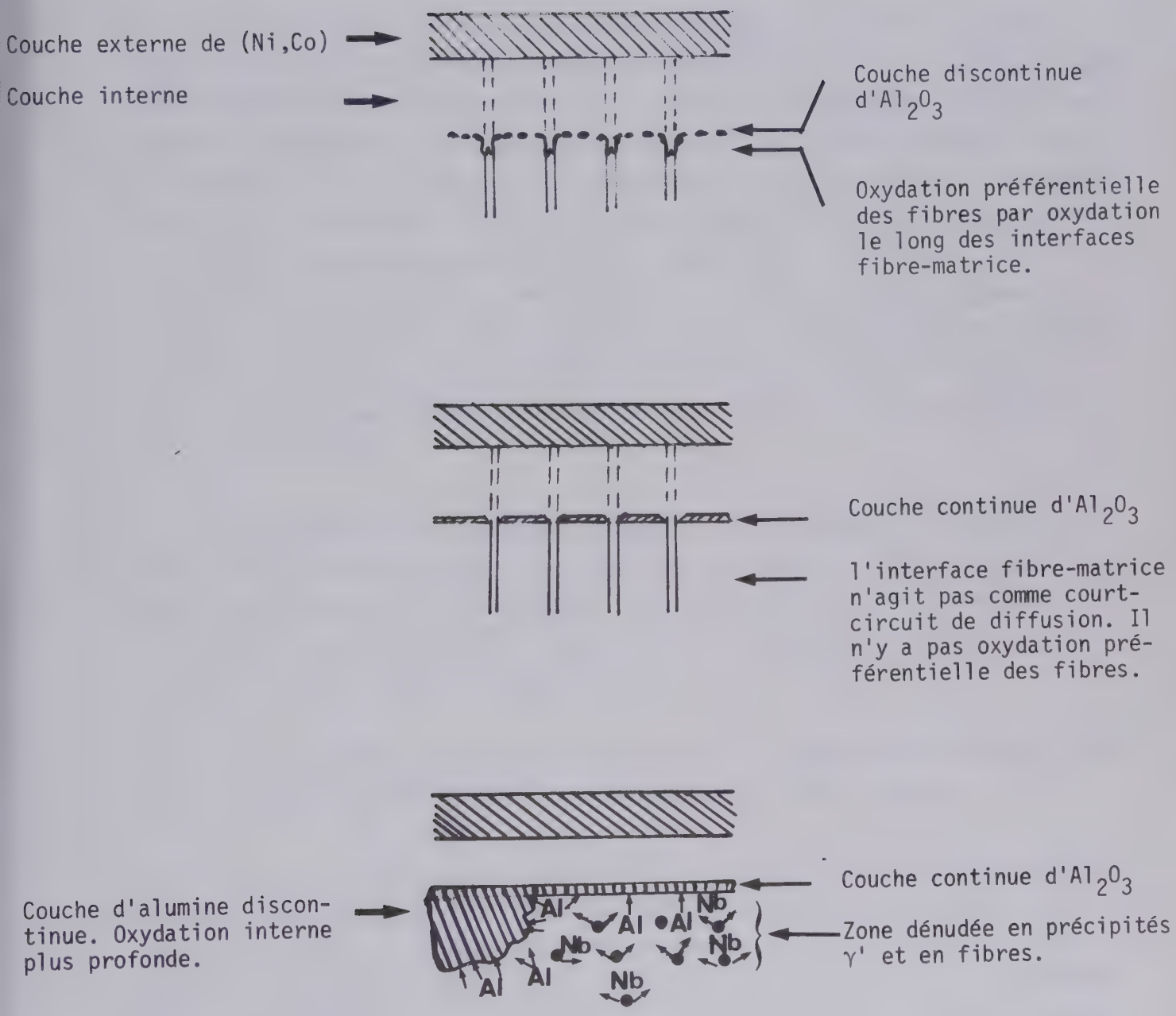
ceci permet de supposer que l'aluminium doit jouer un rôle important dans le comportement de ces deux matériaux, bien que la couche externe soit toujours constituée d'oxyde (Ni, Co)O. Ce rôle de l'aluminium est bien illustré par les différences observées, notamment à 900°C, dans la microstructure des couches d'oxydation formées sur l'alliage matrice et le CoTaC 744. Ces différences apparaissent, pour l'essentiel, associées à une différence dans la répartition de l'aluminium au sein des matériaux comme le montrent les figures III.19 et III.30. Cette différence dans la répartition de l'aluminium est elle-même liée aux différences de structure des deux matériaux, la présence des fibres de NbC empêchant, pour le CoTaC 744, la formation de la structure dendritique observée dans le cas de l'alliage matrice. De plus, il est vraisemblable que la présence des fibres de NbC favorise en outre la diffusion de l'aluminium vers l'interface oxyde-alliage et en conséquence la formation d'une couche d'oxydation interne plus régulière. Il aurait été intéressant d'effectuer quelques examens sur des échantillons d'alliage matrice recuits à haute température afin d'éliminer la structure dendritique ; la comparaison avec les échantillons de CoTaC 744 aurait ainsi permis de juger le rôle effectif des fibres de NbC sur la diffusion de l'aluminium au sein du CoTaC 744. Cependant, ces recuits conduisant à la formation d'une structure à gros grains, il aurait été nécessaire de déformer ensuite ces échantillons pour obtenir, après recristallisation, une structure à grains fins.

On peut cependant supposer que, dans ce cas, la formation d'un film continu d'Al_2O_3 aurait conduit à une diminution de la cinétique de croissance de la couche d'oxydation interne, comme le montre la figure III.36. Notons à cet égard que la formation d'une couche interne continue d'Al_2O_3 influe également sur la croissance de la couche externe en limitant la diffusion des cations Ni^{2+} et Co^{2+} (Figure III.19).

Par ailleurs, il apparaît que, dans le cas des échantillons de CoTaC 744, de sens transversal, l'aluminium joue un rôle important vis à vis de l'oxydation préférentielle des fibres de NbC qui a été parfois observée. En effet, il semble, en accord avec les observations effectuées par Stott et Fountain sur l'eutectique γ-γ'/Cr_3C_2 [59 - 60], que la formation d'alumine au niveau des interfaces fibres-matrice, peut bloquer et inhiber l'oxydation ultérieure des fibres ; on notera que l'oxydation des fibres a seulement été observée lorsque la couche d'oxydation interne est irrégulière (Figure III.29).

Les différences de microstructure observées entre les couches d'oxydation formées sur les échantillons de CoTaC 744 de sens longitudinal et transversal illustre également le rôle des fibres et des processus de diffusion interfaciale sur l'oxydation du CoTaC 744. En effet, dans le cas des échantillons de sens longitudinal, on observe systématiquement, la formation d'une zone dénudée en précipités γ' et en fibres de NbC ; dans le cas des échantillons de sens transversal au contraire, cette zone n'est observée que lorsqu'un liseré continu d'Al_2O_3 est formé. Cette différence paraît essentiellement liée à l'orientation des fibres. En effet, comme le schématise la figure VI.3 les fibres en orientation longitudinale n'ont pas de rôle effectif sur la diffusion de l'oxygène vers l'alliage ou la diffusion des éléments les plus nobles vers l'interface alliage-couche. De ce fait, la consommation de ces éléments au cours de la croissance de la couche d'oxyde interne n'étant pas compassée par la diffusion depuis l'alliage sous-jacent, une zone appauvrie en éléments d'addition peut se former et conduire à la dissolution des précipités γ' et des fibres de NbC. Dans le cas de l'orientation transversale, les fibres peuvent favoriser la diffusion des éléments métalliques vers l'interface oxyde interne-alliage et de ce fait limiter la dissolution des fibres et des précipités γ'.

Figure VI - 3. Schéma montrant l'influence de l'orientation des fibres de NbC sur l'oxydation du CoTaC 744.



Il serait particulièrement intéressant de pouvoir effectuer une analyse précise de ces zones appauvries afin de mieux définir leur domaine de stabilité. A cet égard, on peut rappeler ici que la faible teneur en chrome du CoTaC 744, est justement liée à la stabilité de ces fibres de NbC [82].

Les fibres de NbC semblent également jouer un rôle important vis à vis de la stabilité mécanique des couches d'oxyde développées sur le CoTaC 744. En effet, l'écaillage intense des couches externes peut être associé aux contraintes créées par l'oxydation de ces fibres vraisemblablement du fait de la forte valeur du rapport de Pilling-Bedworth $V_{NbC}/V_{Nb_2O_5}$; cependant, il est également possible que la formation éventuelle de CO ou CO_2 au cours de l'oxydation des fibres favorise le décollement des couches externes. Cet effet des fibres sur la stabilité mécanique des couches est clairement mis en évidence par les différences observées entre l'alliage matrice et le CoTaC 744.

Aucun des schémas proposés par Stringer [52] ne peut s'appliquer au cas du CoTaC 744 puisqu'il a été montré que la croissance de la couche externe est contrôlée par la diffusion des cations Ni^{2+} et Co^{2+} et la croissance de la couche interne par la diffusion des anions O^{2-}.

Il semble que dans le cas de l'oxydation du CoTaC 744 et de l'alliage matrice, on peut séparer trois étapes :

- Croissance initiale d'une couche externe régulière de (Ni, Co) O. La partition des éléments d'addition entre les phases γ et γ' influe vraisemblablement sur cette étape initiale, le chrome étant concentré dans la phase γ et l'aluminium dans les précipités de γ' [82]. L'activité de l'oxygène étant abaissée à l'interface couche externe-alliage, seuls les éléments les plus nobles s'oxydent, notamment l'aluminium présent

dans les précipités γ' dont l'oxydation conduit à la formation du spinelle (Ni, Co) Al_2O_4. Ceci pourrait se traduire par la réaction

$$2Ni_3Al + 2O_2 \rightarrow NiAl_2O_4 + 5Ni$$

le nickel libéré participant à la croissance de la couche externe. Au cours de cette étape, les interfaces γ/γ' jouent vraisemblablement un rôle important dans les processus de diffusion et de croissance.

- La croissance de la couche externe induit un accroissement des concentrations en éléments d'addition notamment Cr et W, parallèlement le composé $Ni\ Al_2\ O_4$ peut se décomposer en conduisant à la formation d'Al_2O_3 et en augmentant l'activité en oxygène favorisant ainsi l'oxydation des autres éléments d'addition.

- L'évolution ultérieure dépend ensuite de l'homogénéité du matériau, notamment vis à vis de la répartition de l'aluminium et, dans le cas du CoTaC 744, de l'orientation des fibres de NbC. La situation la plus favorable correspondant, dans tous les cas, à la formation d'un film quasi continu de Al_2O_3 bloquant à la fois la diffusion de l'oxygène vers l'alliage et la diffusion centrifuge des cations métalliques, donc agissant à la fois sur la croissance de la couche externe et la croissance de la couche interne.

V.2. - CORROSION DE L'ALLIAGE MATRICE ET DU CoTaC 744.

L'interprétation des observations effectuées sur les échantillons corrodés en présence de Na_2SO_4 est difficile d'une part, du fait de l'absence de données cinétiques précises d'autre part, du fait de l'important écaillage des couches externes et parfois internes.

Toutefois, il a été mis en évidence, de façon très nette, que les fibres de NbC en orientation transversale jouent un rôle particulièrement important. Cette importance du rôle des fibres paraît pour l'essentiel lié à l'instabilité des couches d'Al_2O_3 en présence de Na_2SO_4 ; de ce fait, les fibres de NbC ne sont plus protégées par la formation d'une couche continue d'Al_2O_3, elles favorisent au contraire la pénétration du soufre au sein de l'alliage.

En revanche, on constate que les processus de diffusion intergranulaire sont prépondérants dans le cas des fibres d'orientation transversale. Néanmoins, il semble que, comme l'hypothèse en a été formulée lors de l'étude de la diffusion du soufre, les fibres présents dans les joints de grain augmentent la pénétration du soufre dans l'alliage.

Par ailleurs, les examens effectués ne sont pas représentatifs des conditions réelles d'utilisation car le dépôt de Na_2SO_4 n'est pas renouvelé au cours des essais. Ceci explique qu'au bout d'une durée d'autant plus faible que la température est élevée, l'attaque du matériau se ralentisse et conduise à une oxydation ultérieure de la zone d'attaque interne. L'étude des échantillons attaqués dans des conditions d'apport continues en Na_2SO_4 montre que la corrosion est alors beaucoup plus sévère (essais de type DEAN, banc de corrosion TURBOMECA), notamment à 900°C.

Les différences observées entre les essais effectués à 800 et 900°C sont essentiellement dues à la liquéfaction du dépôt de Na_2SO_4 et à l'intervention des processus de fluxage des couches d'oxyde à 900°C. Ces processus de fluxage conduisent d'une part à la formation d'une couche poreuse externe de (Ni, Co) O d'autre part, ils empêchent la formation de la couche d'alumine qui, dans le cas des essais d'oxydation, limitait l'attaque des alliages étudiés. La présence d'alumine est cependant détectée dans les couches de corrosion, sa formation est vraisemblablement due à une oxydation ultérieure des couches lorsque le dépôt de Na_2SO_4 a totalement réagi ou s'est vaporisé. Mais, aucun rôle protecteur ne peut être attribué à l'alumine ainsi formée du fait de sa dispersion au sein de la couche.

Le mauvais comportement du CoTaC 744 en présence de Na_2SO_4 paraît essentiellement lié à la trop faible teneur en chrome (cf. Chapitre I). Il apparaît nécessaire pour améliorer la résistance à la corrosion de cet alliage de rechercher la concentration optimale en Cr compatible avec la stabilité des fibres de NbC. On peut d'ailleurs supposer qu'une transformation des fibres de NbC en carbure de chrome $Cr_{23}C_6$, limitée, si cela est possible, à la zone interfaciale fibre-matrice, pourrait avoir un effet favorable car l'attaque des fibres serait fortement limitée ainsi que la pénétration du soufre à l'intérieur de l'alliage.

La grande réactivité des fibres de NbC vis à vis du sulfate de sodium et du soufre est également à l'origine du mauvais comportement du CoTaC 744. Il apparaît que les fibres jouent un rôle de piège et de pompe vis à vis du soufre, et assure le transport au sein de l'alliage. L'absence de données thermodynamiques ne permet pas de définir dans quelles conditions de pression partielle en oxygène et soufre le sulfure de niobium se forme préférentiellement, cela permettrait

d'envisager une étude plus fine de la corrosion en atmosphère O_2/SO_2. Une étude de la réactivité du NbC en milieu sulfurant pourrait, à cet égard, fournir des données très utiles.

°°°

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude de l'oxydation et de la corrosion du CoTaC 744 et d'un alliage équivalent exempt de fibres de NbC a, en premier lieu, permis de montrer la faible résistance de ce matériau, notamment vis à vis de la corrosion en présence de Na_2SO_4. Ce mauvais comportement paraît essentiellement lié, d'une part à la forte réactivité des fibres renforçantes de NbC; d'autre part, à la trop faible teneur en Cr de cet alliage.

Dans le cas de l'oxydation seule, il est vraisemblable qu'une légère augmentation de la teneur en Al pourrait conduire à une amélioration du comportement de l'alliage en favorisant la formation d'une couche continue d'Al_2O_3 dans la zone d'oxydation interne ou éventuellement sous forme de couche externe protectrice et en inhibant de façon plus efficace l'oxydation des fibres de NbC. Cependant, cette augmentation de la concentration en Al induirait également à une augmentation de la fraction volumique de phase γ' qui pourrait être défavorable vis à vis des caractéristiques mécaniques.

En ce qui concerne la corrosion en présence de Na_2SO_4, l'augmentation de la teneur en Al ne conduirait vraisemblablement à aucune amélioration du fait de l'instabilité des couches d'Al_2O_3 en présence de Na_2SO_4. Seule la recherche d'une

concentration optimale en Cr aussi élevée que possible, compatible avec la stabilité thermique des fibres de NbC, peut conduire à une amélioration de la résistance à la corrosion de cet alliage.

Néanmoins, en dépit du caractère négatif de ces conclusions, cette étude aura permis de caractériser de façon détaillée le comportement d'un eutectique orienté fibreux, de définir le rôle des fibres sur les processus de diffusion et, en conséquence, sur les processus de croissance des couches de corrosion et d'oxydation.

Par ailleurs, dans le cas de l'alliage matrice, les résultats obtenus ont également montré que les ségrégations associées à la macrostructure du matériau pouvaient avoir un rôle également important sur la croissance des couches d'oxydation. On notera qu'en revanche, cette macrostructure ne paraît pas avoir d'influence sur la diffusion du soufre ; en effet, il n'a pas été possible de déceler d'influence nette de cette macrostructure sur la pénétration du soufre au sein de l'alliage matrice.

Toutefois, l'étude de la diffusion dans l'alliage CoTaC 744 et l'alliage matrice devrait être développée en vue d'une caractérisation plus approfondie des processus de diffusion interfaciale. Il conviendrait notamment de caractériser la diffusitivité des éléments d'addition (Cr, W, Mo, Al) et de vérifier si, comme nous l'avons observé dans le cas du soufre, la diffusion aux interfaces fibre-matrice est prépondérante par rapport à la diffusion intergranulaire, ou si la situation inverse prévaut, comme cela a été observé par E. Maroni dans le cas de la diffusion des éléments Nb et Ni. De plus, le développement d'un modèle de diffusion interfaciale permettant une interprétation plus exacte du rôle des fibres de NbC paraît indispensable pour poursuivre une telle étude.

Ceci paraît d'autant plus nécessaire que le rôle primordial des fibres et de leur orientation vis à vis des processus d'attaque et de croissance des couches a été mis en évidence de façon très nette au cours de ce travail.

Enfin, cette étude devrait être complétée par une étude de l'oxydation ou de la sulfuration aux basses pressions partielles d'oxygène ou de soufre. En effet, la mauvaise tenue du CoTaC 744 conduisant à utiliser cet alliage à l'état protégé, de telles études, sous faibles pressions partielles, permettraient de caractériser le comportement du matériau en cas de défaillance du revêtement protecteur (fissuration, porosité, écaillage partiel...).

°°°°°

B I B L I O G R A P H I E

1. - H. BIBRING
Ann. Chim. Fr., 5 (1980) 111.

2. - G. LESOULT.
22e Colloque de Métallurgie, Saclay, (1979) 154.

3. - F. DURAND
Ann. Chim. Fr., 5 (1980) 185.

4. - M. HILLERT.
Proc. Conf. on "In Situ composites -III",
Boston, (1978) 1.

5. - F. DURAND
AGARD, Proc. Conf. N° 156, Washington, (1974), 41.

6. W. T. KING et B. F. OLIVER
Proc. Conf. CISC-III, (1978) 17.

7. - F. DURAND
Bull. Soc. Fr. Mineral, Cristallogr., 92 (1969), 571.

8. - G. A. CHADWICK
Met. Sci., 9 (1975), 300.

9. - G. A. CHADWICK
Prog. Mater. Sci., 12 (1963), 100.

10. - F. M. A. CARPAY
Acta Metall., 18 (1970) 747.

11. - J. D. HUNT, K. A. JACKSON
Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 236 (1966) 843.

12. - J.D. LIVINGSTON, N. E. CLINE, E. F. KOCH et R. R. RUSSELL
Acta Metall., 18 (1970) 399.

13. - G. A. CHADWICK
J. Inst. Met., 92 (1963-64) 18.

14. - F. M. A. CHARPAY et VAN DEN BOOMGAARD
Acta Metall., 19 (1971), 1279.

15. - T. CARLBERG et H. FREDRIKSSON
J. Crystal. Growth, 42, (1977) 526.

16. - C. S. GIGGINS et F. S. PETTIT
Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 245 (1969) 2495.

17. - J. PAIDASSI, C. ADIOU et L. BERRY
C. R. Acad. Sci., Paris, 266 (1968) 413.

18. - P. MOULIN
Thèse Dr. Ing., Orsay, (1978)

19. - F. S. PETTIT
Trans. A.I.M.E., 239 (1967) 1296.

20. - F. H. STOTT et G. C. WOOD
Corr. Sci., 17 (1977) 647.

21. - J. STRINGER
"Defects and transport in oxides", Plemum Press, (1973) 495.

22. - G. R. WALLWORK et A. Z. HED
Oxi. Met., 3 (1971) 171.

23. - I. G. WRIGHT
Rept. n° MCIC 72-07. Metals and Ceramics Information Centre, Colombus, Ohio, (1972).

24. - C. S. GIGGINGS et F. S. PETTIT
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1782.

25. - F. H. STOTT, G. C. WOOD et M. G. HOBBY
Oxy. Met., 3 (1971) 103.

26. - I. A. KVERRES et P. KOFSTAD
Met. Trans., 3 (1972) 1511.

27. - H. NAGAI et M. ODABAYASHI
Trans. JIM, 22 (1981) 691.

28. - G. W. GOWARD
J. Met., Oct. (1970) 31.

29. - P. ELLIOTT et A. F. HAMPTON
Oxi. Met., 14 (1980), 449.

30. - R. I. JAFFEE et J. STRINGER
High Temp. - High Press, 3 (1971) 121.

31. - T. HUANG, E. A. GULBRANSEN et G. H. MESER
J. Met., mars (1979) 25.

32. - M. A. DECRESCENTE et N. S. BORNSTEIN
Corr., 24 (1968), 127.

33. - G. C. FRYBURG, R. A. MILLER, C. A. STEARNS et F.J. KOHL
NASA TM 73794 (1977).

34. - F. J. KOHL, G. J. SANTORO, C.A. STEARNS et G.C. FRYBURG
NASA TMC 73683.

35. - J. G. TSCHINKEL
Corr., 28 (1972) 161.

36. - J. F. G. CONDE
AGARD, Conf. n° 120 (1972).

37. - J. A. GOEBEL et F. S. PETTIT
Met. Trans., 1 (1970) 1943.

38. - J. M. QUETS et W. H. DRESHER
J. Materials, 4 (1969) 583.

39. - W. W. LIANG et J. F. ELLIOTT
"Properties of High - Temperature Alloys" The
Electrochem. Soc., N. J., (1975) 557.

40. - W. M. VOGEL
Electrochem. Acta, 13 (1968) 1815.

41. - F. S. PETTIT, J. A. GOEBEL et G. W. GOWARD
Corr. Sci., 9 (1969) 903.

42. - J. A. GOEBEL, F. S. PETTIT et G. W. GOWARD
Met. Trans., 4 (1973) 261.

43. - H. LEWIS et R. A. SMITH
Inst. Intern. Congr. on "Metallic Corrosion",
London, Avril (1961) 202.

44. - R. C. HURST, J. B. JOHNSON, M. DAVIES et P. HANCOCK
Conf. on "Deposition and Corrosion in Gas Turbines"
C.E.G.B., London, Déc. (1972) 143.

45. - C. A. C. SEQUEIRA et M. G. HOCKING
Corr. NACE, 37 (1981) 392.

46. - J. J. WALTERS
Tech. Dep. AFML - TR - 67 - 297, AVCO/Lycoming Div.,
Contract n° AF 33 (615), 5212, Sept. (1967).

47. - P. C. FELIX
Conf. on "Depn. and Corr. in Gas Turbines", C.E.G.B.
London, Déc. (1972) 331.

48. - M. KAUFMAN
Trans. ASM, 62 (1969) 590.

49. - P. A. BERGMAN, C. T. SIMS et A. M. BELTRAN :
ASTM Spec. Tech. Philadelphia, 421 (1966) 38.

50. - H. MORROW et E. KALNS
Climex Molybdenum Res. Lab., Report RP-57-86-01,
Mai (1971).

51. - J. BILLINGHAM, J. LAURIDSON, R.E. LAWA et M.A.P. DEWEY
Conf. on "Depn. and Corr. in Gas Turbines", C.E.G.B,
London, Déc. (1972) 229.

52. - J. STRINGER, P. S. CORKISH et D. P. WHITTLE
Proc. Mater. Sci. Sympo. Michigan, Oct. (1974) 75.

53. - J. STRINGER
Proc. Conf. AGARD, n° 156, Washington (1974) 131.

54. - F. D. LEMKEY et E. R. THOMPSON
Met. trans., 2 (1970) 1537.

55. - M. P. ABRUZOU et V. G. CHUPRINA
Izvest. V.U.Z., Fizika, (1969) 75, Met. Abs. 4 (1971) 232.

56. - E. J. FELTEN et F. S. PETTIT :
Proc. Spring Meeting of the Metall. Soc. of AIME, Pittsburgh (1974).

57. - S. R. SHATYNSKI et K. A. DANNEMANN
Oxi. Met., 14 (1980) 531.

58. - H. BIBRING, G. SEIBLE et M. RABINOVITCH
Mem. Sci., Rev. Mét., 69 (1972) 431.

59. - F. H. STOTT, G. C. WOOD et J. G. FOUNTAIN
Oxi, Met., 14 (1980) 31.

60. - J. G. FOUNTAIN, G. C. WOOD et F. H. STOOT
Werk und Korr., 30 (1979) 536.

61. - N. M. RICHARDS et J. F. STRINGER
Brit. Corr. J., 8 (1973) 167.

62. - M. RAFFY
Thèse Dr. Ing., E.N.S.C.P., (1981).

63. - V. DE ARRUDA
Thèse Dr. Ing., I.N.P.T., (1983).

64. - P. PASCAL
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome II, Masson et Cie, Paris (1966) 501.

65. - FISCHMEISMER
Acta Cryst., 7 (1954) 776.

66. - G. MOULIN, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE ;
J. Nucl. Mater., 82 (1979) 372.

67. - N. BARBOUTH et J. OUDAR
Scripta Met., 6 (1972) 371.

68. - P. L. GRUZIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 86 (1952) 289.

69. - Y. ADDA et J. PHILIBERT
"La Diffusion dans les solides"., tome I, PUF (1966).

70. - J. F. STOHR
Communication personnelle.

71. - M. AUCOUTURIER
Thèse d'Etat, Paris (1966).

72. - T. SUZUOKA
Trans. Jap. Inst. Met., 2 (1961) 25.

73. - G. B. GIBBS
Phys. Sol. Stat., 16 (1966) 27.

74. - A. D. LE CLAIRE
Br. J. Appl. Phys. 14 (1963) 351.

75. - E. MARONI
Thèse Dr. 3e Cycle, Paris (1979).

76. - G. BREBEC
Rapport CEA-R 2831, Oct. (1965).

77. - G. MOULIN,
Thèse d'Etat, Paris (1981).

78. - S. J. WANG et H. J. Z. GRABKE
Z. Metallkde, 61 (1970) 597.

79. - E. MOYA
Thèse d'Etat, Marseille (1975).

80. - P. GAS
Thèse d'Etat, Marseille (1982).

81. - L. BARRY et J. PAIDASSI
Mem. Scient. Rev. Met., 65 (1968) 651.

82. - J. F. STOHR
C.I.S.C. III, Boston, (1978) 130.

SUMMARY

High Temperature Oxidation and Corrosion of a γ/γ' - NbC Unidirectionally Solidified Pseudo-Eutectic Alloy (CoTaC 744)

CoTaC 744 (Ni - 10Co10W4Cr6Al2Mo3.8Nb0.46C) is one of later variants of directionally solidified pseudo-eutectics developed by ONERA for high temperature strength applications (e.g. gas turbines). Very little is know about the behaviour of this kind of alloy in oxidizing or corrosive atmosphere, and particularly about the effect of NbC fibres and fibre-matrix interfaces on the alloy resistance to oxidation and corrosoin.

Thus, the aim of this work was to study the behavior of this alloy at 800 and 900°C in pure oxygen or in air for salt-coated specimens (1-2 $mg.cm^{-2}$ Na_2SO_4 coating) ; the duration test was between 1 and 200 hours. In order to characterize the effect of NbC fibres, a parallel study was performed on an alloy having the same composition than CoTaC 744 but a very low carbon concentration so that no NbC fibres is present in this "matrix alloy" (Ni - 10.3Co9.8W4Cr6.5Al2Mo0.9Nb). The understanding of fibre effect was completed by a study of sulphur diffusion by means of ^{35}S radiotracer.

After a general introduction, the work is divided into six parts respectively devoted to :

- a short bibliographic review concerning the oriented eutectic alloys, the high temperature oxidation and corrosion behaviour of Ni-base superalloys and aligned biphased alloys.
- the description of studied materials and experimental methods
- the oxidation of CoTaC 744 and matrix alloy
- the corrosion behaviour of these materials
- the sulphur diffusion in CoTaC 744 and matrix alloy
- the interpretation and discussion of results.

Concerning the materials and experimental methods, polished specimens (20 X 10 X 2mm) of transversal (NbC fibres perpendicular to specimen surface) and longitudinal (NbC fibres parallel to specimen surface) orientation were used (Figures II.1 and II.2). In addition to oxidation studies, some Pt marker trials were also carried out at 800°C for 64 h and 1 000°C for 24 h. Salt coatings for the corrosion studies were prepared by spraying a Na_2SO_4 solution onto the gently heated specimens to form a uniform deposit of anhydrous Na_2SO_4 (Table II.2).

In addition, some specimens corroded in presence of a continous deposition of Na_2SO_4 (DEAN's test, TURBOMECA's corrosion rig) were also examined.

All oxidation and salt coated specimens were weighed before and after testing. After exposure, specimen surfaces and cross-sections were examined by optical microscopy, SEM with EDAX and X-ray diffraction.

For diffusion studies, ^{35}S radiotracer was deposited on the polished specimen surface, then annealed under vacuum at temperature between 780°C and 980°C for suitable durations. The sulphur distribution and

penetration into the alloy was examined by high resolution autoradiography at succesive levels exposed by abrasion. Diffusion curves (activity vs penetration) were plotted and analysed according to the model of SUZUOKA for intergranular diffusion.

Oxidation of CoTaC 744 and matrix alloy

For CoTaC 744, the weight gains with time is parabolic in the initial stage ; after the parabolic period the weight gains are variable and include weight losses that most likely result from scale spalling. The transverse specimens appear to be slightly less sensitive to spalling than the longitudinal orientations ; the duration of parabolic period is depending on test temperature and specimen orientation (Figure III.2).

For matrix alloy, the oxidation kinetic is parabolic all over the test duration (Figure III.1) ; the parabolic rate constants are smaller for the matrix alloy.

Surface scale examination showed in all cases the development of an external oxide scale of (Ni, Co)O as a major constituent ; the crystallite size slightly increasing with time. Scale spalling became more important with time. With spalling, needlelike crystals were observed and EDAX shows the additional presence of Al, Cr and W ; these were detected by X-ray diffraction in the form of Al_2O_3, $NiCr_2O_4$ and $NiWO_4$ (Figure III.3 to III.13).

SEM examination of the cross section shows a two-layered structure developing at both 800 and 900°C (Figure III.22 to III.30). As already stated the outer layer (as analysed by EDAX and WEDAX) is mainly (Ni, Co)O with Co concentrated towards the external surface. The microstructure of the inner layer changes with time. For shorter durations, the inner layer retains the γ/γ' microstructure. For COTaC 744 localised oxide penetrations sometimes occur along the NbC (Fig.III.27). At longer durations the inner layer becomes thicker and porous with a more complex structure but the oxidised fibres can still be seen for the transverse orientation. (Fig.III.28) ; Cr and Al and locally Nb, were detected by EDAX. The innermost oxide at long durations was Al-enriched and an Al-depletion zone in the subjacent alloy was sometimes noted, associated with γ' dissolution (Figure. III.25). Marker trials showed that the Pt markers were always situated at the boundary between the two oxide layers (Figure III.31).

For matrix alloy, the growth of internal scale strongly dependent on Al concentration as illustrated by the effect to dendritic segregation on the microstructure of internal scale (Figures III.14 to III.21).

The growth of external and internal oxide layer is parabolic (Figures III.33 to III.36) ; however in the cas of CoTaC 744 a change in the rate constant occurs after a test duration of about 20 hours at 800°C and less than 4 hours at 900°C. In that last case, the rate constant is similar to that measured on Al-rich zone of matrix alloy (Figure III.36).

For weight gain and scale thickness kinetics, it do not appear that orientation of CoTaC specimen has a measurable effect.

Corrosion tests

The weight gains for the salt coated specimens are seen to be much greater (approx. 3 times) than those for corresponding oxidation

specimens (Table IV.1). Initially, a grey external scale forms that spalls easily to reveal a bright blue sub-scale. At longer durations ≥64h) the scale is a more mottled black and blue, small areas of (Ni, Co)O scale formed but EDAX showed most of the surface to be mixed oxides containing W,Al and sometimes Nb in addition to Ni and Co : these are presumed to be areas of spalling. Neither Na nor S were detected at the specimen surfaces.

The X-ray diffraction at successively greater depths shows the exterior scales are Ni, Co-rich oxides and the inner scales are mixed oxides of Al, Cr, W and Nb (e.g. $NiCr_2O_4$, $NiWO_4$ and traces of Al_2O_3 and Nb_2O_5) ; this is in good agrement with the EDAX cross-sectional analysis.

In cross-section (Figures IV.17 to IV.29) the structure of the complete scale is clearly different ; the most evident difference is for CoTaC 744 the severe internal attack of the salt-coated specimens increasing the penetration depth ten times over that of the oxidation specimens In addition, fissuring was seen at the corners afters long durations. The internal attack along the fibres with subsequent oxidation and sulphidation of the adjacent matrix is particularly evident in the transverse orientation. Beneath the internal oxide a band of darker fibres in a matrix devoid of γ' precipitate was seen to develop with time EDAX shows these fibres to be sulphided (displaying strong Nb + S speaks). The sulphur appears to penetrate via the fibre/matrix interface as does oxygen.

Diffusion tests

The diffusion curves (activity vs penetration (x^2 or $x^{6/5}$) permit the determination of the coefficients of bulk diffusion, D_v, intergranular diffusitivity P_j and interfacial diffusitivity P_i (Table V.2). The coefficient P_i was determined by using the value of D_v measured on matrix alloy ; this was justified by the calculation of theoritical diffusion curves (Figures V.10 - V.11).

This study showed the importance of the fibre interfaces as short-circuit diffusion paths for sulphur towards the interior of CoTaC 744.

Discussion

Under oxidation in pure O_2 at 800-900°C a 2-layered scale forms : an outer (Ni, Co)O layer and an inner mixed spined layer (containing Al, Cr, W and Nb), with the Al concentrated at the base of the oxide. The position of the fibres and the platinum marker trials indicate that they form principally by outward Ni^{2+}, Co^{2+} cation diffusion and inward oxygen diffusion respectively. The parabolic oxidation behaviour appears to be easely disrupted by spalling of this external oxide, though the transverse orientation seemed slightly less susceptible, possibly due to a "pegging" action of the vertical fibres on the external scale. Some preferential fibre oxidation was evident in the transverse specimens, with the greatest penetration at the fibre/matrix interface suggesting that these act as rapid diffusion paths for the oxygen : this was also noted in a Cr_3C_2 fibre reinforced alloy. However not all regions showed this preferential oxidation : this may be to inner Al_2O_3 layers locally blocking the fibre/interface pathways. Stott et al. working with a Ni-7Al-Cr_3C_2 alloy under similar oxidation conditions also noted the formation of basal Al_2O_3 layer that

initiated at the fibre interfaces and they remark that this may block these diffusion paths. At short durations the γ/γ' microstructure was retained in the inner oxide, this is probably due to compositional differences : the higher Cr content of the γ resulting in preferential oxidation of the γ'. At long duration, a small amount of internal oxide was Nb_2O_5 also has a high Pilling-Bedworth ratio of approx. 2.5 so fibre oxidation would be expected to induce oxide stresses, and may contribue to scale spalling for the longitudinal orientation.

The presence of a salt appears to result in a more friable external NiO layer and a less structured inner mixed oxide layer, however it was the large increase in internal oxidation along the fibres that was the most striking difference. This compares with a sevenfold increase of internal penetration for Ni-10Cr-TaC alloys under similar conditions. This penetration may be the result of salt-scale reactions causing a more porous oxide as Goebel and Pettit have show for nickel coated with Na_2SO_4. Bornstein and Decrescente have remarked that WO_3 is similarly susceptible to this basic fluxing and its presence in an alloy reduces its corrosion resistance. X.ray diffraction also suggested the presence of $NaWO_4$ in the inner scales. The salt fluxing would then allow more rapid penetration of oxygen and sulphur and it is likely to be the more important initial mechanism in removing the external oxide barrier. Hot corrosion can also be explained in terms of sulphur (resulting from Na_2SO_4 breakdown), entering the alloy forming internal sulphides and causing a breakdown in alloy protectiveness. The distinct band of sulphided fibres at the metal/internal oxide interface of the salt-coated specimens leads support to this mechanism. The sulphur appears to diffuse ahead of oxidation front, and microscopy indicates penetration by both intergranular and interfacial routes. The penetration of sulphided fibres along the grain boundaries show that these paths can link up with fibre interfaces to form a 3-D system of rapid diffusion paths.

TITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

VU les dispositions de l'article 9 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le Doctorat d'Etat ;

VU les rapports de M. DABOSI

M. JOUTY

M. PICHOIR

AUTORISE Monsieur Mohamed Mohamed MANSOUR-GABR

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de *DOCTEUR D'ETAT.*

A Toulouse, le 7 septembre 1983

Le Président de l'I.N.P.T.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE
TOULOUSE

Professeur J. NOUGARO

MANSOUR-GABR Mohamed

"Oxydation et Corrosion d'un alliage pseudo-eutectique γ/γ'- NbC solidifié unidirectionnellement"

Thèse Doctorat d'Etat ès Sciences
TOULOUSE, INP - 1983

==========

RESUME - L'oxydation et la corrosion d'un alliage pseudo-eutectique γ/γ'- NbC a été étudié dans l'oxygène et en présence de Na_2SO_4 à 800 et 900°C, pour des durées comprises entre 1 et 200h. Le rôle des fibres de NbC sur les processus d'oxydation et de corrosion a été mis en évidence par l'étude du comportement d'un alliage de composition semblable sans fibre de NbC. La diffusion du soufre a été étudiée à l'aide du radiotraceur ^{35}S ; il a été possible de déterminer le coefficient de diffusion en volume et les coefficients de diffusivité intergranulaire et interfaciale. Ces résultats sont reliés à ceux de l'étude de la corrosion et de l'oxydation.

==========

MOTS-CLES

Superalliage-Eutectique orienté-Oxydation-Corrosion-Diffusion

==========

JURY

Président : R. JOUTY

Membres : F.H. STOTT
R. PICHOIR
M. AUCOUTURIER
M. BRUN
G. CONSTANT
F. DABOSI
B. PIERAGGI

DATE DE SOUTENANCE : 23 Septembre 1983.